

Untersuchung der Desorptions- und Reaktionskinetik von Erdalkalien und Chlor an Wolfram

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Bernd Biedermann
aus Haslau

Marburg/Lahn 1978

Untersuchung der Desorptions- und Reaktionskinetik von Erdalkalien und Chlor an Wolfram

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Bernd Biedermann
aus Haslau

Marburg/Lahn 1978



Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 17. 7.1978

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 7.1978

Berichterstatter: Prof. Dr. H.-W. Waßmuth

Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. Walcher, Prof. Dr. W. Fuhs

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>1 Einleitung</u>	1
<u>2 Theoretische Überlegungen zum chemischen Gleichgewicht der Reaktion $M + X \rightleftharpoons MX$</u>	5
2.1 Die Einzelschritte der Reaktion in der Beschreibung der Theorie des aktivierten Komplexes	7
2.1.1 Die Adsorptionsrate	8
2.1.2 Die Dissoziationsrate	11
2.1.3 Die Rekombinationsrate	12
2.1.4 Die Desorptionsrate	13
2.2 Die energetischen Verhältnisse der Reaktion $M + X \rightleftharpoons MX$ von Erdalkalien mit Chlor an Wolfram	14
2.3 Aussagen über Störungen des chemischen Gleichgewichts aus dem Bilanzgleichungssystem	16
2.3.1 Aufdampfen von Erdalkalien und Chlor auf Wolfram	19
2.3.2 Aufdampfen von Erdalkalichloriden auf Wolfram	25
2.3.3 Aus der Betrachtung der Bilanzgleichungssysteme resultierendes Meßprogramm	28
<u>3 Beschreibung der Meßanordnung</u>	31
3.1 Vakuum, Gaseinlaß	31
3.2 Analysengeräte und Registrieranordnung	33
<u>4 Eigenschaften des Wolframadsorbers</u>	37
4.1 Untersuchungen mit AES	38
4.2 Austrittsarbeit Φ des Wolframadsorbers	41
4.2.1 Bestimmung von Φ mit Hilfe der Emission thermischer Elektronen	41
4.2.2 Bestimmung von Φ mit Hilfe der positiven Oberflächenionisation	43

5	<u>Untersuchungen von Oberflächenreaktionen</u>	48
	<u>zwischen Erdalkalien und Chlor an Wolfram</u>	
	<u>mit Hilfe der Oberflächenionisation</u>	
5.1	Adsorption von Chlor auf Wolfram	49
5.1.1	Austrittsarbeitsänderungen durch Chloradsorption	49
5.1.2	Negative Oberflächenionisation von Chlor; Bestimmung des Haftkoeffizienten von Cl_2 an W	55
5.2	Reaktionen zwischen Erdalkalien und Chlor an Wolfram	60
5.2.1	"Getrenntes Aufdampfen" von Erdalkalien und Chlor auf Wolfram	60
5.2.1.1	Meßergebnisse bei getrenntem Aufdampfen von Strontium und Chlor	63
5.2.1.2	Meßergebnisse bei getrenntem Aufdampfen von Calcium und Chlor	70
5.2.2	Aufdampfen von Molekülen MCl_2 auf Wolfram	75
5.2.2.1	Aufdampfen von SrCl_2 -Molekülen	76
5.2.2.2	Aufdampfen von CaCl_2 -Molekülen	85
5.2.3	Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren	88
5.3	Bestimmung der Desorptionskinetik der Reaktionspartner M, Cl und MCl	90
5.3.1	Desorptionskinetik der atomaren Komponenten Sr, Ca und Cl an Wolfram	90
5.3.1.1	Beschreibung der Meßmethode	92
5.3.1.2	Meßergebnisse	94
5.3.2	Bestimmung der Desorptionskinetik der Moleküle MCl	97

	Seite
5.3.2.1 Bestimmung der Desorptions- kinetik von SrCl auf Wolfram	99
5.3.2.2 Bestimmung der Desorptions- kinetik von CaCl auf Wolfram	105
5.3.3 Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren	106
<u>6 Diskussion der Meßergebnisse</u>	109
6.1 Bestimmung der Reaktionskinetik auf der Oberfläche	109
6.2 Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe der statistischen Mechanik	112
6.2.1 Die Desorptionswahrscheinlichkeit	113
6.2.2 Ratenkonstante für die Dissoziation	117
6.2.3 Ratenkonstante für die Rekombination	117
6.2.4 Gleichgewichtskonstante im Gasraum	119
6.2.5 Gleichgewichtskonstante an der Oberfläche	119
6.3 Konzentrationen und Reaktionsraten auf der Oberfläche	120
<u>7 Zusammenfassung und Ausblick</u>	127
<u>8 Anhänge (A1, A2, A3)</u>	131
A1 Modellrechnung zum Haftkoeffizienten	131
A2 Modellrechnung zur Ratenkonstanten der Rekombination	134
A3 Bestimmung der Ionisierungsenergie von SrCl und CaCl	136
<u>9 Literaturverzeichnis</u>	140

1 Einleitung

Reaktionen an Festkörperoberflächen spielen bei der industriellen Herstellung vieler chemischer Produkte eine bedeutende Rolle, die dabei üblichen Bedingungen - Drücke bis einige hundert bar, pulverförmige oder poröse Katalysatoren - erschweren es jedoch, Einblick in die Vorgänge auf den Oberflächen zu gewinnen. Die in den letzten Jahren entwickelten und verfeinerten Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik ermöglichen Modellversuche an wohldefinierten, sauberen oder gezielt verunreinigten Oberflächen /1,2,3/. Sie beleuchten zwar jeweils meist nur einen der Teilschritte katalytischer Reaktionen: Adsorption der Ausgangsstoffe, Reaktionen adsorbierter Teilchen untereinander (oder auch mit dem Katalysatormaterial), Wanderung der Adteilchen auf der Oberfläche bzw. Desorption der Endprodukte, erlauben aber insgesamt die Sammlung vielfältiger Informationen zum besseren Verständnis katalytischer Reaktionen.

Zur chemischen Analyse der Katalysator- bzw. Adsorberoberfläche eignet sich die Spektroskopie von Auger-Elektronen (AES), die vom Adsorber nach geeigneter Anregung - etwa durch Elektronenbeschuss - emittiert werden. Da Elektronen der hierbei üblichen Energien zwischen 50 eV und 3 keV in Festkörpern mittlere freie Weglängen von 5 Å bis 15 Å besitzen, liefern die Auger-Elektronen Informationen über die elementare Zusammensetzung der obersten Atomlagen /4, 5/. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie gilt heute als Routinetechnik zur Überprüfung der Reinheit von Oberflächen - zu diesem Zweck wird sie auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt (vgl. Abschnitt 4.1) - und zur Bestimmung von Fremdbedeckungen /6, 7/. Die Aufklärung von Bindungszuständen adsorbierter Teilchen anhand von Veränderungen der Energieverteilung der Augerelektronen gelang bisher nur in wenigen Fällen /8/.

Die Beugung langsamer Elektronen (LEED) wird zur Charakterisierung der geometrischen Struktur von Einkristalloberflächen und zur Beobachtung sich eventuell ausbildender geordneter Adsorbatstrukturen eingesetzt /9/.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur der Festkörperoberfläche kann die Energieverteilung der durch Photoeffekt mittels ultraviolettem Licht bzw. weicher Röntgenstrahlung ausgelösten Elektronen dienen (UPS bzw. XPS), wobei wegen ihrer chemischen Relevanz besonders die Elektronen interessieren, welche aus dem Valenzband stammen. Einflüsse adsorbierter Fremdatome auf diese Energieverteilung lassen Rückschlüsse auf die Art der Bindung der Adteilchen an den Festkörper zu /10, 11/.

In günstigen Fällen, etwa bei der Adsorption leichter Kohlenwasserstoffe, erlaubt die hochauflösende Spektroskopie quasielastisch gestreuter Elektronen (Energieverluste < 0.5 eV; "Schwingungsspektroskopie") /12/ die Identifikation der auf der Oberfläche vorliegenden Moleküle; auch kann u.U. die Orientierung der Moleküle zur Oberfläche aufgeklärt werden. Ähnliche Informationen können mit Hilfe der Infrarotspektroskopie gewonnen werden /13, 14/

Die Feldelektronen- bzw. Feldionenmikroskopie (FEM bzw. FIM) ermöglicht u.a., die Wanderung adsorbierter Teilchen auf der Oberfläche zu beobachten /85, 86, 87/.

Der Desorptionsprozeß ist Gegenstand der thermischen Desorptionsspektroskopie; sie stellt die in der vorliegenden Arbeit vorwiegend angewandte Untersuchungsmethode dar. Drei verschiedene Anlagen der Experimente sind zu unterscheiden: Messung der Ströme desorbierender Teilchen im stationären Zustand, mit moduliertem

Molekularstrahl bei konstanter Oberflächentemperatur und mit der "Flash-Filament-Technik" (kontinuierliche Temperaturerhöhung). Ziel von Flash-Filament-Experimenten ist es, neben qualitativen Aussagen über die Art desorbierender Atome oder Moleküle ihre Aktivierungsenergien zur Desorption zu bestimmen /15,16,17/. Zumindest in der üblichen Auswertung nach Redhead /18/ versagt dieses Verfahren jedoch, wenn während des Meßvorgangs chemische Reaktionen adsorbierter Teilchen untereinander oder mit dem Adsorber ablaufen. Bei unseren Untersuchungen der Reaktionen zwischen Erdalkalien und Chlor an einer Wolframoberfläche kamen die beiden Varianten mit konstanter Adsorbtemperatur zur Anwendung.

Die Wahl des Versuchssystems wurde dadurch bestimmt, daß sich die Erdalkalien M, Chlor und ihre einfachsten Verbindungen MCl empfindlich mit Hilfe der Oberflächenionisation nachweisen lassen. Neben der erhöhten Nachweisempfindlichkeit gegenüber der üblichen Ionisation neutraler Desorptionsprodukte durch Elektronenstoß hat die Oberflächenionisation den Vorteil, daß nur Teilchen nachgewiesen werden, welche tatsächlich von der Oberfläche stammen, der Nachweis also untergrundfrei ist. Wolfram als Adsorbermaterial hat den Vorteil, daß es wegen seiner hohen Schmelztemperatur Messungen in einem großen Temperaturintervall erlaubt.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen ist die Frage, ob die Reaktion $M + Cl \rightleftharpoons MCl$, für die nur wenig experimentelles Material vorliegt /20, 21/, im chemischen Gleichgewicht an der Wolframoberfläche abläuft oder ob die Desorption der Reaktionspartner das Gleichgewicht meßbar stört. Bei Versuchsbedingungen, unter denen chemisches Gleichgewicht gefunden wird, kann aus der Temperaturabhängigkeit der Desorptions-

ströme (im stationären Zustand) über das Massenwirkungsgesetz die Dissoziationsenergie von MCl -Molekülen im Gasraum bestimmt werden; eine beobachtete Störung des Gleichgewichts ist als Maß für die Konkurrenz zwischen der Reaktion auf der Oberfläche und der Desorption der Reaktionspartner zu werten.

Pulst man den auf den Adsorber gerichteten Molekularstrahl, so eröffnet sich die Möglichkeit, aus dem zeitlichen Verlauf der Desorptionsströme die Desorptionskinetik der einzelnen Reaktionspartner zu bestimmen. Die Kombination der im stationären Zustand gewonnenen Meßergebnisse mit den mit Hilfe gepulster Molekularstrahlen erhaltenen Meßergebnisse ermöglicht es, die Kinetik der Reaktion $M + Cl \rightleftharpoons MCl$ an der Oberfläche aufzuklären.

Die vorliegende Arbeit ist in folgende Abschnitte gegliedert: In den beiden Hauptteilen Abschnitt 2 bzw. Abschnitt 5 werden theoretische Überlegungen zu den Oberflächenreaktionen bzw. diesbezügliche Meßergebnisse vorgestellt. In Abschnitt 3 wird die Meßanordnung beschrieben, und in Abschnitt 4 werden einige für unsere Messungen wichtige Eigenschaften des Wolframadsorbers untersucht. In Abschnitt 6 werden schließlich die experimentell bestimmten Ratenkonstanten der Einzelschritte (Dissoziation, Rekombination, Desorption) mit Ergebnissen der Theorie des aktivierten Komplexes verglichen. Die Anhänge A1 bzw. A2 beschäftigen sich mit Modellrechnungen zum Haftkoeffizienten bzw. zur Ratenkonstanten für die Rekombination; im Anhang A3 werden Zusatzexperimente zur Ionisierungsenergie der Erdalkalimonochloride $SrCl$ und $CaCl$ beschrieben.

2 Theoretische Überlegungen zum chemischen Gleichgewicht der Reaktion $M+X \rightleftharpoons MX$

Über die Reaktion von Erdalkali-Metallen M mit Halogenen X auf Metalloberflächen liegen, wie bereits erwähnt, bisher nur sehr wenige Untersuchungen vor /20, 21/. Loginov und Mittsev /20/ dampften $SrCl_2$ -Moleküle auf eine polykristalline Wolframoberfläche auf und fanden bei hohen Adsorbertemperaturen ($T > 1650$ K) fast ausschließlich Desorption der atomaren Komponenten Sr und Cl, bei Temperaturen zwischen 1650 K und 1400 K zusätzlich auch Desorption von $SrCl$ -Molekülen, während bei noch tieferen Temperaturen die Desorption von $SrCl_2$ -Molekülen überwog. Die Desorption von Cl_2 -Molekülen wurde dagegen nicht beobachtet. Diese qualitativen Ergebnisse stehen im Einklang mit unseren Beobachtungen¹⁾. Unter der Annahme, daß die $SrCl$ -Moleküle mit den Atomen Sr und Cl auf der Oberfläche im chemischen Gleichgewicht stehen, bestimmten Loginov und Mittsev über das Massenwirkungsgesetz die Dissoziationsenergie von $SrCl$ -Molekülen im Gasraum; auf weitergehende Untersuchungen etwaiger Störungen des Gleichgewichts oder der Kinetik der einzelnen Reaktionsschritte verzichteten sie jedoch. Ähnliche Experimente mit Alkalichloriden an polykristallinem Wolfram /22/ bzw. Rhenium /23/ hatten ebenfalls nur qualitativen Charakter, so daß Potekhina /24/ für die Diskussion des chemischen Gleichgewichts in adsorbierten Schichten nicht genügend experimentelles Material zur Verfügung stand, um eindeutige Aussagen machen zu können. Daß sich chemisches Gleichgewicht auf der Oberfläche einstellt, ist auch im stationären Zustand, in dem

¹⁾ vgl. Abschnitte 5.1, 5.2.1, 5.2.2

sich die Teilchenzahlen der einzelnen Reaktionspartner auf der Oberfläche nicht mehr ändern ($t \rightarrow \infty$), keine Selbstverständlichkeit. Unter den üblichen Versuchsbedingungen muß den auf den Adsorber treffenden Atomen oder Molekülen eine andere Temperatur als dem Adsorber zugeordnet werden; außerdem hat der Aufdampfstrom i. allg. eine andere chemische Zusammensetzung als der Desorptionsstrom. Daher kann die adsorbierte Schicht nicht als thermodynamisch abgeschlossenes System betrachtet werden, und Abschnitt 2.3 wird zeigen, daß im strengen Sinne chemisches Gleichgewicht auf der Oberfläche unter keinen Umständen zu erwarten ist. Die Frage nach dem chemischen Gleichgewicht verwandelt sich in die Frage nach der Größe der Störung, welche durch die Adsorptions- und Desorptionsprozesse herbeigeführt wird. Zu ihrer Beantwortung eignet sich die Diskussion entsprechend angelegter Experimente anhand der Lösung des Bilanzgleichungssystems, welches zu dem untersuchten Reaktionssystem gehört. Um dieses Gleichungssystem aufstellen zu können, müssen wir näher auf die Beschreibung der Einzelschritte Adsorption, Dissoziation, Rekombination¹⁾ und Desorption eingehen.

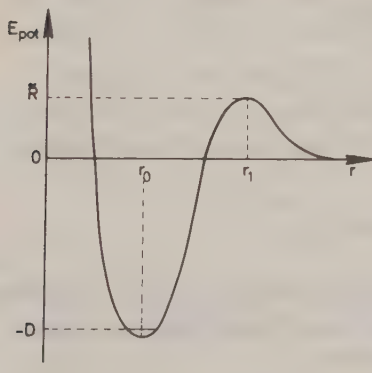
Als Reaktionsmodell dient ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus /25/, bei dem jeweils zwei adsorbierte Teilchen ein Molekül bilden. Bei dem außerdem in der Literatur diskutierten Eley-Rideal-Mechanismus /26/ wird ein Molekül dadurch gebildet, daß auf ein adsorbiertes Teilchen der einen Sorte ein Teilchen der anderen Sorte aus der Gasphase trifft. Dieser Mechanismus konnte nur bei sehr wenigen Reaktionssystemen,

1) Der Einzelschritt "Diffusion auf der Oberfläche" spielt eine wichtige Rolle bei der Rekombination und wird im Anhang A2 in einer Modellrechnung für die Rekombinationswahrscheinlichkeit behandelt.

und auch dann nur bei Bedeckungsgraden¹⁾ $\Theta \approx 1$ nachgewiesen werden /27/ und kommt für unsere Untersuchungen wegen der dort vorliegenden kleinen Bedeckungsgrade nicht in Frage.

2.1 Die Einzelschritte der Reaktion in der Beschreibung der Theorie des aktivierten Komplexes

Die Theorie des aktivierten Komplexes, in der englischsprachigen Literatur "transition state theory" (TST) oder "absolute rate theory" genannt, wurde von Eyring, Laidler und Glasstone /28,29,30/ entwickelt und ihre Anwendung auf Adsorptions- und Desorptionsprozesse von mehreren Autoren übernommen /31, 32/. Ziel der Theorie ist es, Raten chemischer Reaktionen mit Hilfe der Statistischen Mechanik zu beschreiben. Ihre Idee wird anhand von Figur 2.1 erläutert, welche den Verlauf der potentiellen Energie zweier Atome im Grundzustand während ihrer gegenseitigen Annäherung schematisch beschreibt. Als



Figur 2.1:

Potentielle Energie zweier Atome M und X als Funktion ihres Abstandes r zueinander.
 $\bar{R}$ = Aktivierungsenergie zur Rekombination $M + X \rightarrow MX$;
 $\bar{D}$ = Dissoziationsenergie;
 $\bar{R} + \bar{D}$ = Aktivierungsenergie zur Dissoziation $MX \rightarrow M + X$.

¹⁾ Der Bedeckungsgrad Θ ist das Verhältnis der besetzten Adsorptionsplätze geteilt durch die Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze.

Nullpunkt ist die potentielle Energie der Atome bei großem Abstand r zueinander gewählt. Nähern sich die Atome einander, so müssen sie eine Aktivierungsenergie $\tilde{R}$ überwinden, ehe sie ein Molekül bilden können und dabei die Dissoziationsenergie D freisetzen.

In der Theorie des aktivierten Komplexes wird angenommen, daß sich nicht nur in der stabilen Gleichgewichtslage bei $r = r_0$ Moleküle bilden, sondern auch sogenannte aktivierte Komplexe in der instabilen Gleichgewichtslage des Energiemaximums bei $r = r_1$. Weiter wird vorausgesetzt, daß diese aktivierten Komplexe mit den Reaktionspartnern im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. In der statistischen Beschreibung wird der aktivierte Komplex wie ein normales Molekül behandelt mit der einen Ausnahme, daß ihm ein Vibrationsfreiheitsgrad, und zwar der in Richtung der Reaktionskoordinate, weniger zugeordnet wird. Die Relativbewegung der Atome in Richtung der Reaktionskoordinate gilt als zusätzliche Translation.

2.1.1 Die Adsorptionsrate

Unter der Adsorptionsrate $\dot{c}^{\text{ads}}$ verstehen wir die Anzahl dN^{ads} der sich in dem Zeitintervall dt ereignenden Adsorptionsprozesse, bezogen auf die Fläche A des Adsorbers:

$$\dot{c}^{\text{ads}} = (dN^{\text{ads}}/dt)/A \quad (2.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein auf den Adsorber treffendes Teilchen adsorbiert, beschreibt der Haftkoeffizient H , definiert durch:

$$\dot{c}^{\text{ads}} = H \cdot j^{\infty} \quad (2.2)$$

1) Alle Aktivierungsenergien werden in dieser Arbeit mit einer Tilde gekennzeichnet.

Hierbei ist j^{00} die Teilchenstromdichte der auf den Adsorber treffenden Atome oder Moleküle.

Für den Fall, daß die Adsorption ein direkter aktivierter Prozeß ist, d.h. wenn sich die potentielle Energie des Systems Adsorber und zu adsorbierendes Teilchen qualitativ durch eine Kurve wie die in Figur 2.1 beschreiben läßt - mit r als Abstand des Teilchens von der Oberfläche -, so kann man mit Hilfe der Theorie des aktivierten Komplexes die Größe des Haftkoeffizienten H und seine Abhängigkeit von der Temperatur¹⁾ T und dem Bedeckungsgrad θ berechnen:

$$H = H_0 \cdot f(\theta) \cdot \exp(-\tilde{E}^{\text{ads}}/kT) \quad (2.3)$$

Hierbei ist $\tilde{E}^{\text{ads}}$ die Aktivierungsenergie zur Adsorption²⁾, $f(\theta)$ beschreibt den Einfluß besetzter Plätze auf die Adsorption, während H_0 aus einem Verhältnis von Zustandssummen gebildet wird und nur schwach von der Temperatur abhängt [31,32]. Die Gestalt der Funktionen f und H_0 variiert, je nachdem ob Atome oder Moleküle adsorbieren und ob diese eine mobile oder immobile Adsorptionsschicht bilden. Es gelten aber immer die Relationen:

$$H_0 \leq 1, \quad f(\theta) \leq 1 \quad (2.4a,b)$$

Insbesondere gilt:

$$\left. \begin{aligned} f(\theta) \\ \theta=0 \end{aligned} \right| = 1 \quad (2.5)$$

1) Bei den hier durchgeführten Untersuchungen sind zwei Temperaturen, nämlich die des Adsorbers und die des ihn umgebenden Gases zu unterscheiden, worauf auf S. und im Anhang A1 näher eingegangen wird.

2) $\tilde{E}^{\text{ads}}$ entspricht der Aktivierungsschwelle $\tilde{R}$ in Figur 2.1.

Falls die Aktivierungsenergie $\tilde{E}^{\text{ads}}$ zur Adsorption deutlich größer als kT ist, folgt daher aus Gl.(2.3):

$$H \ll 1 \quad (2.4c)$$

Umgekehrt läßt ein beobachteter Haftkoeffizient in der Größenordnung von 1 darauf schließen, daß die Adsorption kein aktivierter Prozeß bzw. daß $\tilde{E}^{\text{ads}} < kT$ ist. Diese Aussage ist wichtig für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Adsorptionsprozesse.

Anzumerken ist hier, daß die häufig benutzte Gl.(2.3) unter der Voraussetzung gewonnen wird, daß die aktivierten Komplexe mit der Adsorptionsschicht und dem umgebenden Gas im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Dies setzt zumindest voraus, daß der Adsorber und das ihn umgebende Gas dieselbe Temperatur besitzen, was jedoch bei unseren Experimenten - wie bei den meisten oberflächenphysikalischen Untersuchungen - nicht erfüllt ist. Die Berechnung des Haftkoeffizienten mit Hilfe eines klassischen Stoßmodells, auf das im Anhang A1 eingegangen wird, liefert für die bei unseren Untersuchungen realisierten Bedingungen eine Gl.(2.3) entsprechende Beziehung. Für uns ist insbesondere die Aussage wichtig:

$$(H \approx 1) \Rightarrow (\tilde{E}^{\text{ads}} < kT_G) , \quad (2.4d)$$

wobei T_G die Gastemperatur ist.

2.1.2 Die Dissoziationsrate

Die Dissoziationsrate $\dot{c}_{MX}^{diss}$ der Reaktion $MX \rightarrow M+X$, analog zur Adsorptionsrate definiert, läßt sich nach der Theorie des aktivierten Komplexes schreiben als

$$\dot{c}_{MX}^{diss} = k_{MX}^{diss} \cdot c_{MX} \quad (2.6)$$

c_{MX} ist hierbei die Flächendichte der adsorbierten MX-Moleküle und k_{MX}^{diss} die Ratenkonstante für die Dissoziation dieser Moleküle¹⁾. Für letztere liefert die Theorie:

$$k_{MX}^{diss} = k_{o,MX}^{diss} \exp(-\tilde{D}_{MX}^S/kT), \quad (2.7a)$$

wobei sich der präexponentielle Faktor schreiben läßt als:

$$k_{o,MX}^{diss} = (kT/h) (z_{MX^*}^{diss}/z_{MX}^{ads}) \quad (2.7b)$$

Die verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung: z_{MX}^{ads} bzw. z_{MX}^{diss} sind die Zustandssummendichten²⁾ der adsorbierten Moleküle bzw. der sich während der Reaktion bildenden aktivierten Komplexe MX^* - die Terme für die Nullpunktenergien sind ebenso wie die Zustandssumme für die degenerierte Vibration des aktivierten Komplexes in Richtung der Reaktionskoordinate separiert -, $\tilde{D}_{MX}^S$ ist die Aktivierungsenergie zur Dissoziation je MX-Molekül an der Oberfläche, h das Plancksche Wirkungsquantum, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur des Adsorbers.

1) $\dim k_{MX}^{diss} = (\text{Zeit})^{-1}$

2) Die Zustandssummendichten werden im Abschnitt 6.2 explizit angegeben.

2.1.3 Die Rekombinationsrate

Die Rekombinationsrate $\dot{c}_{MX}^{rek}$ läßt sich beschreiben durch:

$$\dot{c}_{MX}^{rek} = k_{MX}^{rek} \cdot c_M \cdot c_X, \quad (2.8)$$

und die zugehörige Ratenkonstante k_{MX}^{rek} hat die Form¹⁾:

$$k_{MX}^{rek} = k_{o,MX}^{rek} \exp(-\tilde{R}_{MX}^S/kT) \quad (2.9a)$$

mit dem präexponentiellen Faktor

$$k_{o,MX}^{rek} = (kT/h) z_{MX}^{diss} / (z_M^{ads} z_X^{ads}) \quad (2.9b)$$

Hier bedeutet $\tilde{R}_{MX}^S$ die Aktivierungsenergie für die Rekombination je MX-Molekül an der Oberfläche. Die Gln.(2.9a,b), welche durch formale Anwendung der Theorie des aktivierten Komplexes hergeleitet wurden, lassen nicht erkennen, welche Prozesse zu einer Rekombination führen. In Anhang A2 wird mit Hilfe eines einfachen und anschaulichen Stoßmodells eine Gl.(2.9) entsprechende Beziehung für k_{MX}^{rek} gefunden, in der sich die Aktivierungsenergie $\tilde{R}_{MX}^S$ zusammensetzt aus den Aktivierungsenergien zur Diffusion der atomaren Adteilchen und einer eigentlichen Aktivierungsenergie zur Rekombination; der präexponentielle Faktor wird modellgemäß im wesentlichen durch gaskinetische Wirkungsquerschnitte beschrieben.

1) $\dim k_{MX}^{rek} = (\text{Länge})^2 \cdot (\text{Zeit})^{-1}$

2.1.4 Die Desorptionsrate

Die Desorptionsrate oder Desorptionsstromdichte j_i wird bestimmt durch die Oberflächenkonzentration c_i der Spezies i und deren Desorptionswahrscheinlichkeit P_i je Zeiteinheit (Ratenkonstante für die Desorption):

$$j_i = P_i \cdot c_i \quad (2.10)$$

Nach Frenkel /33/ hat P_i die Form:

$$P_i = P_{0,i} \exp(-\tilde{E}_i^{\text{des}} / kT), \quad (2.11)$$

wobei $\tilde{E}_i^{\text{des}}$ die Aktivierungsenergie zur Desorption der Teilchensorte i ist; der präexponentielle Faktor sollte nach Frenkel in der Größenordnung der Schwingungsfrequenz des Festkörpergitters liegen und etwa $10^{13}/s$ betragen.

Falls bei der Desorption eine über das Nullniveau gehende Aktivierungsschwelle überwunden werden muß, d.h. falls die potentielle Energie des Systems Adsorber plus Adteilchen einen Figur 2.1 entsprechenden Verlauf hat, dann liefert die Theorie des aktivierten Komplexes:

$$P_{0,i} = (kT/h) (z_i^{\text{des}} / z_i^{\text{ads}}) \quad (2.12)$$

Für den Fall, daß nicht von einem aktivierten Komplex vor der Oberfläche ausgegangen werden kann, hat Müller /34/ eine ähnliche Beziehung hergeleitet. Sie unterscheidet sich nur dadurch von Gl.(2.12), daß anstelle der Zustandssummendichte z_i^{des} des aktivierten Komplexes z_i^G der Teilchen im Gasraum steht:

$$P_{0,i} = (kT/h) (z_i^G / z_i^{\text{ads}}) \quad (2.13)$$

Aus z_i^G ist dabei bereits die Zustandssummendichte der Translation senkrecht zur Oberfläche abgespalten.

2.2 Die energetischen Verhältnisse der Reaktion

M+X $\rightleftharpoons$ MX von Erdalkalien mit Chlor an Wolfram

Die energetischen Verhältnisse der im Mittelpunkt unserer Untersuchung stehenden Reaktion $M+X \rightleftharpoons MX$ sind in Figur 2.2 anhand eines Kreisprozesses dargestellt. Den Nullpunkt der potentiellen Energie E_{pot} charakterisiert der Zustand, in dem sich je ein M- und X-Atom weit entfernt von der Oberfläche S befinden. Adsorbieren diese Atome, so müssen sie i.allg. die Aktivierungsenergien $\tilde{E}_M^{\text{ads}}$ bzw. $\tilde{E}_X^{\text{ads}}$ zur Adsorption längs der Reaktionskoordinaten r_{M-S} bzw. r_{X-S} (Abstände von der Oberfläche S) überwinden, ehe die Adsorptionswärmen E_M^{ads} und E_X^{ads} frei werden¹⁾. Um an der Oberfläche zu rekombinieren, müssen die adsorbierten Atome längs einer Reaktionskoordinate r_{M-X}^S (Abstand der beiden Atome voneinander) die Aktivierungsenergie $\tilde{R}_{MX}^S$ für diesen Prozeß aufbringen, ehe sie den Zustand $(MX)^{\text{ads}}$ eines adsorbierten MX-Moleküls erreichen und dabei die Dissoziationsenergie D_{MX}^S eines MX-Moleküls an der Oberfläche freisetzen. Zur Wiederherstellung des Ausgangszustandes muß das Molekül MX desorbieren, was der effektiven Zuführung der Adsorptionswärme

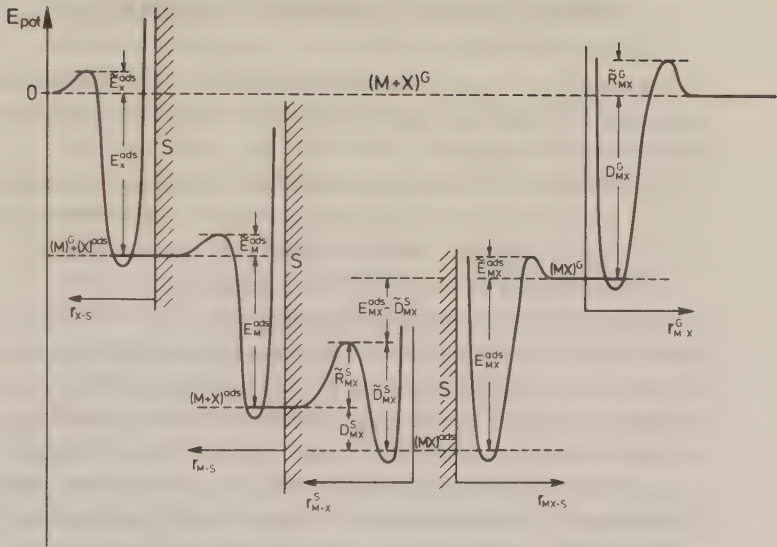
$$E_{MX}^{\text{ads}} = \tilde{E}_{MX}^{\text{des}} - \tilde{E}_{MX}^{\text{ads}} \quad (2.14)$$

bedarf; außerdem muß die Dissoziationsenergie D_{MX}^G im Gasraum zur Spaltung des Moleküls aufgebracht werden.

Die in den Abschnitten 5.1 bis 5.3 beschriebenen Messungen - interpretiert anhand der Lösungen der Bilanzgleichungssysteme des Abschnitts 2.3 - ermöglichen die Bestimmung des Energiediagramms für die Reaktionen $Sr+Cl \rightleftharpoons SrCl$ und $Ca+Cl \rightleftharpoons CaCl$ an Wolfram.²⁾

1) Ist die Adsorption der Komponente i nicht aktiviert, so ist die Adsorptionswärme identisch mit der Aktivierungsenergie für die Desorption.

2) Die der Vollständigkeit wegen eingezeichnete Aktivierungsenergie $\tilde{R}_{MX}^G$ für die Rekombination im Gasraum ist einer oberflächenphysikalischen Untersuchung nicht zugänglich.



Figur 2.2:

Kreisprozeß für die Reaktion $M + X \rightleftharpoons MX$: Folge von Potentialkurven der Art von Figur 2.1.

E_{ads} = Aktivierungsenergie zur Adsorption der Teilchensorte i an der Oberfläche S ($i = M, X$ bzw. MX);

$$E_{ads} = \text{Adsorptionswärme der Teilchensorte } i;$$

r_i -S = Abstand eines Teilchens der Sorte i von der Oberfläche S; R_S^{MX} , R_G^{MX} = Aktivierungsenergie für die Reaktion $M + X \rightarrow MX$ an der Oberfläche bzw. im Gasraum; r_{M-X} , r_{M-X} = Abstand zweier Atome M und X an der Oberfläche bzw. im Gasraum voneinander;

D_{MX}^S, D_{MX}^G = Dissoziationsenergie je MX-Molekül an der Oberfläche bzw. im Gasraum.

2.3. Aussagen über Störungen des chemischen Gleichgewichts aus dem Bilanzgleichungssystem

Es bieten sich zwei Möglichkeiten an, die Reaktionspartner Erdalkalien und Halogene auf die Wolframoberfläche zu bringen:

- 1.) Aufdampfen der Erdalkalien M auf den Adsorber, der von einer Halogenatmosphäre, bestehend aus X_2 -Molekülen, umgeben ist;
- 2.) Aufdampfen von Molekülen MX_2 .

Für die beiden Aufdampfarten ergeben sich verschiedene Bilanzgleichungssysteme. Gemeinsam sind jedoch einige experimentelle Sachverhalte, welche bei der Aufstellung der Gleichungssysteme zur Vereinfachung herangezogen werden: In beiden Fällen sind Desorptionsströme von M- und X-Atomen sowie MX - und MX_2 -Molekülen zu beobachten, nicht jedoch von X_2 -Molekülen¹⁾. Da X-Atome ein erheblich größeres "Reaktionsvermögen" besitzen als X_2 -Moleküle, ist zu erwarten, daß die Atome fester an den Adsorber gebunden sind als die Moleküle und daher eine kleinere Desorptionswahrscheinlichkeit haben ($P_X \ll P_{X_2}$). Für die Desorptionsstromdichten gilt aber:

$$P_X c_X = j_X \gg j_{X_2} = P_{X_2} c_{X_2} \quad (2.15)$$

Es erscheint uns daher plausibel, daß praktisch keine X_2 -Moleküle auf der Oberfläche existieren ($c_{X_2} \ll c_X$).

Aus der Vielfalt denkbarer Reaktionen auf der Oberfläche, welche zur Entstehung bzw. zum Verschwinden von MX_2 -Molekülen führen, halten wir aus folgenden Gründen nur eine Reaktion für relevant. Gebildet werden können MX_2 -Moleküle auf der Oberfläche folgendermaßen:

1) Dies gilt zumindest für die von uns untersuchten Reaktionen von Strontium bzw. Calcium mit Chlor an Wolfram (vgl. Abschnitte 5.2 und 5.3).

- 1.) Bildung aus den Atomen: $M+X+X \rightarrow MX_2$ in einem einzigen Reaktionsschritt. Wegen der für diese Reaktion notwendigen Dreierstöße ist diese Reaktion besonders bei kleinen Bedeckungsgraden sehr unwahrscheinlich.
- 2.) Assoziation von M-Atomen mit X_2 -Molekülen:
 $M+X_2 \rightarrow MX_2$. Sie scheidet aus, wenn die Existenz von X_2 -Molekülen auf der Oberfläche ausgeschlossen wird.
- 3.) Zerfall mehratomiger Moleküle $M_iX_j; i \geq 2, j \geq 3$. Derartige komplexe Moleküle wurden bei unseren Untersuchungen nicht als Desorptionsprodukte beobachtet. Wir gehen daher davon aus, daß diese Moleküle auch nicht auf der Oberfläche vorliegen. Sie kommen dann als Quelle von MX_2 -Molekülen nicht in Frage.
- 4.) Assoziation von MX -Molekülen mit X-Atomen:
 $MX+X \rightarrow MX_2$. Dieser Reaktionskanal kann nicht vernachlässigt werden, da sämtliche Reaktionspartner als Desorptionsprodukte beobachtet wurden - entsprechende Konzentrationen auf der Oberfläche also vorliegen müssen - und zur Reaktion nur Zweierstöße notwendig sind¹⁾.

Zu den umgekehrten Reaktionen, welche zum Verschwinden von MX_2 -Molekülen auf der Oberfläche führen, ist folgendes zu sagen:

- 1.) Aufspaltung des Moleküls in die Atome in einem einzigen Reaktionsschritt: $MX_2 \rightarrow M+X+X$. Hierzu müssen die Bindungen der beiden X-Atome gleichzeitig aufgebrochen werden. Die Aktivierungsenergie zur Abtrennung beider X-Atome dürfte deutlich größer sein als die für die Abspaltung nur eines X-Atomes; damit ist zu erwarten, daß Die Reaktion $MX_2 \rightarrow M+X+X$ erheblich seltener

1) Der bei Rekombinationen im Gasraum für die Energieakkomodation benötigte dritte Stoßpartner /36/ ist in Gestalt der Oberfläche immer vorhanden.

abläuft als die Reaktion $\text{MX}_2 \rightarrow \text{MX} + \text{X}$.

- 2.) Abspaltung eines X_2 -Moleküls: $\text{MX}_2 \rightarrow \text{M} + \text{X}_2$. Hierfür gilt das Gleiche wie für die Reaktion $\text{MX}_2 \rightarrow \text{M} + \text{X} + \text{X}$, insbesondere unter der Voraussetzung, daß sich nichts Wesentliches an der geometrischen Struktur der MX_2 -Moleküle, deren Atome in der Gasphase linear angeordnet sind, im adsorbierten Zustand ändert. Hinzu kommt, daß die abgespaltenen X-Atome sofort nach der Dissoziation ohne Überwindung einer Aktivierungsschwelle zu X_2 -Molekülen rekombinieren müssen, damit diese Reaktion überhaupt als Einzelschritt betrachtet werden kann. Wir werden daher auch diesen Reaktionskanal nicht im Bilanzgleichungssystem berücksichtigen.
- 3.) Da wir keine mehratomigen Moleküle als Desorptionsprodukte nachweisen konnten, scheiden wir ihre Bildung, etwa durch $\text{MX}_2 + \text{X} \rightarrow \text{MX}_3$ oder $\text{MX}_2 + \text{M} \rightarrow \text{M}_2\text{X}_2$ als Ursache dafür aus, daß MX_2 -Moleküle von der Oberfläche verschwinden.
- 4.) Die Dissoziation $\text{MX}_2 \rightarrow \text{MX} + \text{X}$ ist die einzige zur Zerstörung von MX_2 -Molekülen führende Reaktion, welche wir im Bilanzgleichungssystem berücksichtigen werden.

Als Reaktionsmöglichkeit von MX_2 -Molekülen an der Oberfläche bleibt daher nur der Kanal übrig: $\text{MX} + \text{X} \rightleftharpoons \text{MX}_2$. Die Ratenkonstanten dieser Reaktion werden analog zu den in den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 definierten Ratenkonstanten der Reaktion $\text{M} + \text{X} \rightleftharpoons \text{MX}$ mit $k_{\text{MX}_2}^{\text{diss}}$ und $k_{\text{MX}_2}^{\text{rek}}$ bezeichnet und die entsprechenden Reaktionsraten beschrieben durch:

$$\dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{diss}} = k_{\text{MX}_2}^{\text{diss}} \cdot c_{\text{MX}_2} \quad (2.16)$$

$$\dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{rek}} = k_{\text{MX}_2}^{\text{rek}} \cdot c_{\text{MX}} \cdot c_{\text{X}} \quad (2.17)$$

Verbindungen von Chlor mit der Unterlage (Wolframchloride) konnten als Desorptionsprodukte nicht beobachtet werden; zugehörige Reaktionsraten werden daher nicht in das Bilanzgleichungssystem aufgenommen.

2.3.1 Aufdampfen von Erdalkalien und Chlor auf Wolfram

Bei dieser Aufdampfart werden Erdalkali-Atome mit einer Aufdampfstromdichte j_M^{oo} auf die Festkörperoberfläche gebracht, während der Adsorber von einem Chlorpartialdruck p_{X_2} umgeben ist. Für die Teilchenstromdichte $j_{X_2}^{oo}$ der dabei auf den Adsorber treffenden Chlormoleküle gilt:

$$j_{X_2}^{oo} = n_{X_2} \cdot \bar{v}_{X_2} / 4 = p_{X_2} / (2\pi m_{X_2} k T_G)^{1/2}, \quad (2.18)$$

wobei n_{X_2} die Teilchenzahldichte, $\bar{v}_{X_2}$ die mittlere Geschwindigkeit, m_{X_2} die Masse der X_2 Chlormoleküle und T_G die Temperatur des Gases bezeichnen.

Da bei dieser Aufdampfart aus der Gasphase Chlormoleküle X_2 auf die Oberfläche treffen, muß - obwohl Chlor nur dissoziativ adsorbiert - zumindest mit einer kurzzeitigen Existenz von X_2 -Molekülen in der Nähe der Oberfläche - möglicherweise in einem schwach gebundenen Physisorptionszustand - gerechnet werden, auch wenn keine experimentellen Hinweise für die Desorption dieser Moleküle vorliegen. Wir werden daher, um die Aufdampfstromdichte $j_{X_2}^{oo}$ berücksichtigen zu können, eine Bilanzgleichung für X_2 -Moleküle in das System aufnehmen. Mit den vereinbarten Einschränkungen bezüglich der an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen ergeben sich für die zeitlichen Änderungen $\dot{c}_i$ der Oberflächenkonzentrationen der einzelnen Reaktionspartner folgende Beziehungen¹⁾:

1) Die Diffusion der Reaktionspartner aus der Aufdampfzone heraus wird vernachlässigt. Für hohe Temperaturen, bei denen die mittlere Diffusionslänge klein ist gegen die kleinste lineare Abmessung der Aufdampfzone, ist diese Vernachlässigung erlaubt (vgl. /35/).

$$\dot{c}_M = -j_M - \dot{c}_{MX}^{\text{rek}} + \dot{c}_{MX}^{\text{diss}} + \dot{c}_M^{\text{ads}} \quad (2.19)$$

$$\dot{c}_X = -j_X - \dot{c}_{MX}^{\text{rek}} + \dot{c}_{MX}^{\text{diss}} - \dot{c}_{MX_2}^{\text{rek}} + \dot{c}_{MX_2}^{\text{diss}} - 2\dot{c}_{X_2}^{\text{rek}} + 2\dot{c}_{X_2}^{\text{diss}} \quad (2.20)$$

$$\dot{c}_{X_2} = -j_{X_2} + \dot{c}_{X_2}^{\text{rek}} - \dot{c}_{X_2}^{\text{diss}} + \dot{c}_{X_2}^{\text{ads}} \quad (2.21)$$

$$\dot{c}_{MX} = -j_{MX} + \dot{c}_{MX}^{\text{rek}} - \dot{c}_{MX}^{\text{diss}} - \dot{c}_{MX_2}^{\text{rek}} + \dot{c}_{MX_2}^{\text{diss}} \quad (2.22)$$

$$\dot{c}_{MX_2} = -j_{MX_2} + \dot{c}_{MX_2}^{\text{rek}} - \dot{c}_{MX_2}^{\text{diss}} \quad (2.23)$$

Um zu beschreiben, in welchem Maße das chemische Gleichgewicht der im Mittelpunkt unserer Untersuchungen stehenden Reaktion $M+X \rightleftharpoons MX$ an der Oberfläche gestört ist, betrachten wir das Verhältnis $c_M c_X / c_{MX}$. Liegt für diese Reaktion chemisches Gleichgewicht vor, so gilt:

$$\dot{c}_{MX}^{\text{rek}} = \dot{c}_{MX}^{\text{diss}}, \quad (2.24)$$

woraus wegen Gl.(2.6) und Gl.(2.8) das Massenwirkungsgesetz für die Reaktion an der Oberfläche folgt:

$$c_M c_X / c_{MX} = k_{MX}^{\text{diss}} / k_{MX}^{\text{rek}} = K_{MX}^S(T) \quad (2.25a)$$

Für die "Gleichgewichtskonstante" K_{MX}^S können wir wegen der Gln.(2.7a) und (2.9a) schreiben:

$$K_{MX}^S = K_{O,MX}^S \exp(-\tilde{D}_{MX}^S / kT) \quad (2.25b)$$

mit dem präexponentiellen Faktor (vgl. Gln.(2.7b, 2.9b)):

$$K_{O,MX}^S = z_M^{\text{ads}} z_X^{\text{ads}} / z_{MX}^{\text{ads}} \quad (2.25c)$$

Den bisher unklaren Begriff "Störung des chemischen Gleichgewichts" fassen wir quantitativ, indem wir für ihn die Größe S einführen, definiert durch:

$$c_{MX}^S/c_{MX} = K_{MX}^S(1+S) \quad (2.26)$$

Im stationären Zustand des Reaktionssystems, der sich dadurch auszeichnet, daß für alle zeitlichen Änderungen der Oberflächenkonzentrationen gilt: $\dot{c}_i = 0$, folgt aus Gl.(2.23):

$$j_{MX_2} = \dot{c}_{MX_2}^{rek} - \dot{c}_{MX_2}^{diss} \quad (2.27)$$

Damit vereinfacht sich Gl.(2.22), wenn gleichzeitig die Beschreibung der Reaktionsraten in Gln.(2.6, 2.8) beachtet wird, zu:

$$j_{MX} + k_{MX}^{diss} \cdot c_{MX} - k_{MX}^{rek} \cdot c_{MX}^S + j_{MX_2} = 0 \quad (2.28)$$

Hiermit läßt sich das interessierende Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen in der gewünschten Form ausdrücken:

$$c_{MX}^S/c_{MX} = K_{MX}^S [1 + (j_{MX} + j_{MX_2})/\dot{c}_{MX}^{diss}] \quad (2.29)$$

Durch Vergleich mit Gl.(2.26) erhalten wir für die Störung S (bei dieser Aufnahmefähigkeit mit dem Index 1 versehen):

$$S_1 = (j_{MX} + j_{MX_2})/\dot{c}_{MX}^{diss} \quad (2.30)$$

Das chemische Gleichgewicht ist demnach streng genommen immer dann gestört, wenn Moleküle MX oder MX_2 desorbieren. Wegen der bei $T \neq 0$ von Null verschiedenen Desorptionswahrscheinlichkeiten ist dies stets der Fall, sobald die betrachteten Reaktionen ablaufen und sich derartige Moleküle auf der Oberfläche befinden. Bei einer experimentellen Untersuchung ist es jedoch eine Frage der Meßgenauigkeit, ob die Abweichung vom chemischen Gleichgewicht beobachtet werden kann.

Da $S_1 > 0$ ist, wird das tatsächliche Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen gemäß Gl.(2.26) immer größer sein als bei exaktem chemischen Gleichgewicht - beschrieben durch Gl.(2.25a) - zu erwarten wäre.

Für die Herleitung von Gl.(2.29) werden nur die beiden Bilanzgleichungen (2.22) und (2.23) verwendet, weswegen Gl.(2.30) Reaktionsraten enthält, deren Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (Adsorbertemperatur, Aufdampfstromdichten) nicht zu erkennen ist. Werden auch die anderen Bilanzgleichungen herangezogen, so gelingt zwar eine Beschreibung von S_1 allein durch die Ratenkonstanten und die Aufdampfstromdichten; da die Bilanzgleichungen nicht-linear in den Konzentrationen sind, führt die Rechnung zu einer kubischen Gleichung, deren Lösung keine überschaubare Einsicht in die Temperaturabhängigkeit von S_1 gestattet und damit wenig hilfreich für die Diskussion der Störung ist. Wir verzichten daher darauf, diese Lösung hier anzugeben.

Die uns durch Messung direkt zugänglichen Größen sind nicht die bisher betrachteten Oberflächenkonzentrationen, sondern die zugehörigen Desorptionsstromdichten. Für ihr Verhältnis gilt gemäß Gln.(2.26) und (2.10):

$$j_M j_X / j_{MX} = K_{MX}^G \cdot (1+S), \quad (2.31)$$

wobei die Gleichgewichtskonstante K_{MX}^G der Desorptionsstromdichten abkürzend steht für:

$$K_{MX}^G = K_{MX}^S \cdot P_M \cdot P_X / P_{MX} \quad (2.32)$$

Die Temperaturabhängigkeit von K_{MX}^G wird durch

$$K_{MX}^G = K_{O,MX}^G \exp(-\Delta E/kT) \quad (2.33a)$$

beschrieben. Wegen Gl.(2.32) und der in Abschnitt 2.1 angegebenen Beziehungen für die Ratenkonstanten gilt für den präexponentiellen Faktor:

$$K_{MX}^G = (kT/h) (z_M^{\text{des}} z_X^{\text{des}} / z_{MX}^{\text{des}}) \quad (2.33b)$$

und für den Energieterm

$$\Delta E = \tilde{E}_M^{\text{des}} + \tilde{E}_X^{\text{des}} - \tilde{E}_{MX}^{\text{des}} + D_{MX}^S - \tilde{R}_{MX}^S \quad (2.33c)$$

Wird berücksichtigt, daß $\tilde{E}_i^{\text{des}} = E_i^{\text{ads}} + \tilde{E}_i^{\text{ads}}$ ist, so läßt sich die Energiesumme ΔE mit Hilfe von Figur 2.2 vereinfachen zu¹⁾:

$$\Delta E = D_{MX}^G + E_M^{\text{ads}} + E_X^{\text{ads}} - E_{MX}^{\text{ads}} \quad (2.33d)$$

Das Verhältnis der Desorptionsstromdichten von Gl.(2.31) diskutieren wir für die beiden Grenzfälle sehr kleiner Störung ($S_1 \ll 1$) und extremer Störung ($S_1 \gg 1$) des chemischen Gleichgewichts.

a) Für den Fall, daß $S_1 \ll 1$ ist, kann in Gl.(2.31) die Störung vernachlässigt werden:

$$\left(\frac{j_M j_X}{j_{MX}} \right) \Big|_{S_1 \ll 1} \approx K_{MX}^G \quad (2.34)$$

Man kann also aus dem Verhältnis der Desorptionsstromdichten die Dissoziationsenergie D_{MX}^G im Gasraum bestimmen (vgl. Gl.(2.33d)), wenn man nachweist, daß chemisches Gleichgewicht (d.h. $S_1 \ll 1$) auf der Oberfläche vorliegt; zusätzlich müssen die Aktivierungsenergien $\tilde{E}_i^{\text{ads}}$ zur Adsorption der einzelnen Komponenten angegeben werden.

b) Für den zweiten Grenzfall, in dem das chemische Gleichgewicht extrem gestört sein soll ($S_1 \gg 1$), gilt

1) Falls $\tilde{E}_i^{\text{ads}} = 0$, so ist in Gl.(2.32b) statt z_i^{des} die reduzierte Zustandssummandichte z_i^G im Gasraum zu setzen (vgl. Gl.(2.13)).

für das Verhältnis der Desorptionsstromdichten wegen Gln.(2.30, 2.31):

$$\left. \frac{j_M j_X}{j_{MX}} \right|_{S_1 \gg 1} \approx K_{MX}^G (j_{MX} + j_{MX_2}) / \dot{c}_{MX}^{diss} \quad (2.35a)$$

Ist außerdem $j_{MX} \gg j_{MX_2}^{1)}$, so folgt hieraus mit Gln.(2.33a-c) und den in Abschnitt 2.1 angegebenen Beziehungen für die Reaktionsraten bzw. Ratenkonstanten:

$$\left. \frac{j_M j_X}{j_{MX}} \right|_{S_1 \gg 1} \approx \frac{kT \cdot z_M^{ads} \cdot z_X^{ads}}{h \cdot z_{MX}^{ads}} \cdot \exp(-(\tilde{E}_M^{des} + \tilde{E}_X^{des} - \tilde{R}_{MX}^S)/kT) \quad (2.35b)$$

Diese Gleichung hat, wenn auch mit anderen physikalischen Bedeutungen von präexponentiellem Faktor und Exponent, die gleiche Gestalt wie Gl.(2.32), welche wegen Gl.(2.34) das Verhältnis der Desorptionsstromdichten bei chemischem Gleichgewicht beschreibt (vgl. auch Gln.(2.33a-c)). Insbesondere hängt das Verhältnis der Desorptionsstromdichten auch bei der hier vorausgesetzten extremen Störung des Gleichgewichts nicht von der Größe der Aufdampfstromdichten ab. Gerade dieser Sachverhalt wird oft als stützendes Argument für die Annahme benutzt, daß chemisches Gleichgewicht vorliegt. Dieses Argument ist aber, wie hier gezeigt wurde, für die gewählte Aufdampfart nicht stichhaltig.

1) Bei unseren Messungen (vgl. Abschnitt 5.2) ist dies für $T > 1600$ K erfüllt. Andernfalls muß die unübersichtliche Lösung des gesamten Gleichungssystems (2.19)-(2.23) herangezogen werden.

2.3.2 Aufdampfen von Erdalkalichloriden auf Wolfram

Treffen nur MX_2 -Moleküle mit einer Aufdampfstromdichte $j_{\text{MX}_2}^{\text{oo}}$ auf den Adsorber, nicht aber M-Atome und X_2 -Moleküle wie im Abschnitt 2.3.1, so ist in den Bilanzgleichungen $\dot{c}_{\text{M}}^{\text{ads}} = 0$ und $\dot{c}_{\text{X}_2}^{\text{ads}} = 0$ zu setzen, in der Bilanz der MX_2 -Moleküle jedoch die Adsorptionsrate $\dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{ads}}$ zu berücksichtigen. Vernachlässigt werden hier die Prozesse, welche mit dem Entstehen oder Verschwinden von X_2 -Molekülen zusammenhängen. Daher entfällt die Bilanzgleichung für X_2 -Moleküle, und in der Bilanz der X-Atome werden die Reaktionsraten $\dot{c}_{\text{X}_2}^{\text{rek}}$ und $\dot{c}_{\text{X}_2}^{\text{diss}}$ nicht aufgeführt. Das Bilanzgleichungssystem hat dann die Form:

$$\dot{c}_{\text{M}} = -j_{\text{M}} - \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{rek}} + \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{diss}} \quad (2.36)$$

$$\dot{c}_{\text{X}} = -j_{\text{X}} - \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{rek}} + \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{diss}} - \dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{rek}} + \dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{diss}} \quad (2.37)$$

$$\dot{c}_{\text{MX}} = -j_{\text{MX}} + \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{rek}} - \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{diss}} - \dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{rek}} + \dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{diss}} \quad (2.38)$$

$$\dot{c}_{\text{MX}_2} = -j_{\text{MX}_2} + \dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{rek}} - \dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{diss}} + \dot{c}_{\text{MX}_2}^{\text{ads}} \quad (2.39)$$

Aus Gl.(2.36) ergibt sich sofort für das Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen im stationären Zustand:

$$c_{\text{M}} c_{\text{X}} / c_{\text{MX}} = K_{\text{MX}}^{\text{S}} \cdot (1 - j_{\text{M}} / \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{diss}}) \quad (2.40)$$

Damit erhält die Störung S in dem hier betrachteten Aufdampffall die Gestalt :

$$S_2 = -j_{\text{M}} / \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{diss}} \quad (2.41)$$

Da die Reaktionsraten immer positiv sind und M-Atome nur durch Dissoziation von MX-Molekülen auf der Oberfläche entstehen können, so daß $j_{\text{M}} < \dot{c}_{\text{MX}}^{\text{diss}}$ gilt, ist

die Variationsmöglichkeit von S_2 begrenzt:

$$-1 < S_2 < 0 \quad (2.42)$$

Das Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen ist daher in diesem Aufdampf-fall immer kleiner als das Verhältnis, welches exaktem chemischen Gleichgewicht entspricht - im Gegensatz zu dem Fall, in dem die Reaktionspartner getrennt auf die Oberfläche gebracht werden (vgl. Abschnitt 2.3.1).

Zur Beschreibung der Störung des chemischen Gleichgewichts in Gl.(2.41) bzw. des Verhältnisses der Oberflächenkonzentrationen in Gl.(2.40) wurde nur von einer Bilanzgleichung, nämlich Gl.(2.36), Gebrauch gemacht. Deswegen verbleiben in Gl.(2.40) analog zu Gl.(2.28) im Abschnitt 2.3.1 noch Reaktionsraten, deren Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen nicht direkt zu erkennen ist. Um dies zu vermeiden, sind die Bilanzgleichungen nach den Konzentrationen aufzulösen, wobei die Rechnung wie in Abschnitt 2.3.1 zu kubischen Gleichungen führt.

Bei der Betrachtung der zwei Grenzfälle vernachlässigbarer Störung ($S_2 \approx 0$) bzw. extremer Störung ($S_2 \approx -1$) des chemischen Gleichgewichts an der Oberfläche erübrigt sich diese umfangreiche Rechnung.

a) 1. Grenzfall: $S_2 \approx 0$

In diesem Fall ist das Verhältnis der Konzentrationen wie im analogen Fall bei "getrenntem Aufdampfen" der Reaktionspartner im Abschnitt 2.3.1 in guter Näherung durch Gl.(2.25a) bestimmt, und das entsprechende Verhältnis der Desorptionsstromdichten j_{MX}/j_{MX} wird von Gl.(2.34) beschrieben. Das Verhältnis der Desorptionsstromdichten ist in dem Grenzfall vernachlässigbarer Störung demnach unabhängig von der Größe der Aufdampfstromdichten als auch von der Wahl der Aufdampfart.

b) 2. Grenzfall: $S_2 \simeq -1$

Die Fallvoraussetzung bedeutet wegen Gl.(2.41), daß die Desorptionsstromdichte j_M und die Dissoziationsrate $\dot{c}_{MX}^{diss}$ nahezu gleich groß sind. Dann muß im stationären Zustand gemäß Gl.(2.36) gelten:

$$\dot{c}_{MX}^{rek} \ll j_M, \quad \dot{c}_{MX}^{rek} \ll \dot{c}_{MX}^{diss} \quad (2.43a,b)$$

Kleine Rekombinationsraten sind bei hohen Adsorbertemperaturen zu erwarten; denn mit wachsender Temperatur nehmen die Konzentrationen auf der Oberfläche ab, und auch die mittleren Diffusionslängen der Atome M und X auf der Oberfläche, d.h. die Bereiche, in denen die Atome vor der Desorption auf der Oberfläche wandern, werden kleiner¹⁾.

Da in diesem Grenzfall $j_M \simeq \dot{c}_{MX}^{diss}$ ist, gilt wegen Gln.(2.6, 2.10):

$$j_M/j_{MX} \simeq k_{MX}^{diss}/p_{MX} \quad (2.44)$$

In diesem Grenzfall ist also das Verhältnis der zwei Desorptionsstromdichten j_M/j_{MX} unabhängig von der Aufdampfstromdichte und wird allein durch das Verhältnis der Ratenkonstanten für die Dissoziation von MX-Molekülen an der Oberfläche und für die Desorption von MX-Molekülen bestimmt. Anders als im Grenzfall kleiner Störungen ($S_1, |S_2| \ll 1$) und auch im Falle extremer Störung bei "getrenntem Aufdampfen" ist hier das Verhältnis der drei Desorptionsstromdichten $j_M j_X / j_{MX}$ proportional zur Desorptionsstromdichte j_X und hängt damit von der Aufdampfstromdichte $j_{MX_2}^{oo}$ ab.

Mit Hilfe der in Abschnitt 2.1 aufgeführten Ausdrücke für die Ratenkonstanten läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Gl.(2.44) explizit angeben:

$$j_M/j_{MX} \simeq (z_{MX}^{diss}/z_{MX}^{des*}) \exp(-(\bar{D}_{MX}^S - \bar{E}_{MX}^{des})/kT) \quad (2.45)$$

1) vgl. dazu etwa /35/

2.3.3 Aus der Betrachtung der Bilanzgleichungssysteme resultierendes Meßprogramm

Die anhand der Bilanzgleichungssysteme angestellten Überlegungen legen eine Reihe von Experimenten nahe. Zunächst erlauben sie die qualitative Entscheidung darüber, bei welchen Versuchsbedingungen von chemischem Gleichgewicht der Reaktion $M+X \rightleftharpoons MX$ auf der Oberfläche gesprochen werden darf. Dazu sind die Desorptionsstromdichten j_M , j_X und j_{MX} der Reaktionspartner unter Verwendung der beiden diskutierten Aufdampfarten im stationären Zustand zu messen. Hat bei irgendeiner Temperatur T des Adsorbers das Verhältnis $j_M j_X / j_{MX}$ in beiden Fällen den gleichen Wert - ist insbesondere dieses Verhältnis bei Aufdampfen von MX_2 -Molekülen unabhängig von der Aufdampfstromdichte - so ist der Schluß zulässig, daß die Meßgenauigkeit nicht ausreicht, bei dieser Temperatur eine Störung des chemischen Gleichgewichts zu beobachten¹⁾. Darüber hinaus ermöglichen derartige Messungen quantitative Aussagen. Wenn chemisches Gleichgewicht in einem Temperaturintervall nachgewiesen werden kann, dann ist für beide Aufdampfarten aus der Temperaturabhängigkeit von $j_M j_X / j_{MX}$ gemäß der Gln. (2.34, 2.33a, d) die Energiesumme $\Delta E = D_{MX}^G + \tilde{E}_M^{ads} + \tilde{E}_X^{ads} - \tilde{E}_{MX}^{ads}$ bestimmbar. Sind die Aktivierungsenergien zur Adsorption bekannt, so ergeben die Messungen der Desorptionsstromdichten die Dissoziationsenergie D_{MX}^G je MX -Molekül im Gasraum, d.h. die energetische Lage des Zustandes $(MX)^G$ im Energiediagramm von Figur 2.2.

Gelingt der experimentelle Nachweis einer extremen

¹⁾ In diesem an Experimenten orientierten Sinne soll der Begriff "chemisches Gleichgewicht" im weiteren gebraucht werden.

Störung des chemischen Gleichgewichts bei getrenntem Aufdampfen in einem Temperaturintervall, dann kann gemäß Gl.(2.35b) - die Kenntnis der Adsorptions-bezw. Desorptionskinetik vorausgesetzt - aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Desorptionsstromdichten die Aktivierungsenergie $\tilde{R}_{MX}^S$ für die Rekombination von MX-Molekülen auf der Oberfläche abgelesen und die energetische Lage des aktivierten Komplexes $(MX)^*$ im Energiediagramm von Figur 2.2 angegeben werden.

Die gleiche Information - allerdings auf etwas andere Weise - liefern Messungen mit Aufdampfen von MX_2 -Molekülen, bei denen extreme Störungen des chemischen Gleichgewichts beobachtet werden; dies ist nach Gl.(2.44) der Fall, wenn sich bei konstanter Temperatur das Verhältnis j_M/j_{MX} durch Variation der Aufdampfstromdichte $j_{MX_2}^{oo}$ nicht ändert. Die dann nach Gl.(2.45) bestimmbare Differenz zwischen der Aktivierungsenergie $\tilde{E}_{MX}^{des}$ zur Desorption bzw. $\tilde{D}_{MX}^S$ zur Dissoziation von MX-Molekülen auf der Oberfläche führt ebenfalls anhand von Figur 2.2 zur energetischen Lage von $(MX)^*$. Vorauszusetzen ist hierzu neben der Kenntnis der Adsorptionskinetik auch, daß die Dissoziationsenergie D_{MX}^G im Gasraum durch Gleichgewichtsmessungen bestimmt werden kann.

Wie aus dieser kurzen Zusammenfassung der in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 erhaltenen Ergebnissen zu ersehen ist, tragen diesbezügliche Messungen im stationären Zustand - sie werden in Abschnitt 5.2 beschrieben - nur dann zur Aufklärung der energetischen Verhältnisse der Reaktion $M+X \rightleftharpoons MX$ bei, wenn die Adsorptions-bezw. Desorptionskinetik der Reaktionspartner bekannt ist. Daher wurden auch Messungen mit gepulstem Molekularstrahl durchgeführt, welche in Abschnitt 5.3 vorgestellt werden

Führen alle Messungen zum gewünschten Erfolg, d.h. können neben den Adsorptionsenergien $\tilde{E}_i^{\text{ads}} = \tilde{E}_i^{\text{des}} - E_i^{\text{ads}}$ aus Messungen mit gepulsten Molekularstrahlen, die Dissoziationsenergie D_{MX}^{G} im Gasraum und die Lage des aktivierten Zustands $(\text{MX})^*$ mit Hilfe von Messungen im stationären Zustand angegeben werden, so sind alle Energien in Figur 2.2 bestimmt. Absolutmessungen der Desorptionsstromdichten erlauben dann, die Ratenkonstanten sämtlicher an der Gesamtreaktion beteiligten Einzelreaktionen zu berechnen und damit die an der Oberfläche vorliegenden Konzentrationen der Reaktionspartner und die Raten der Einzelreaktionen anzugeben.

3 Beschreibung der Meßanordnung

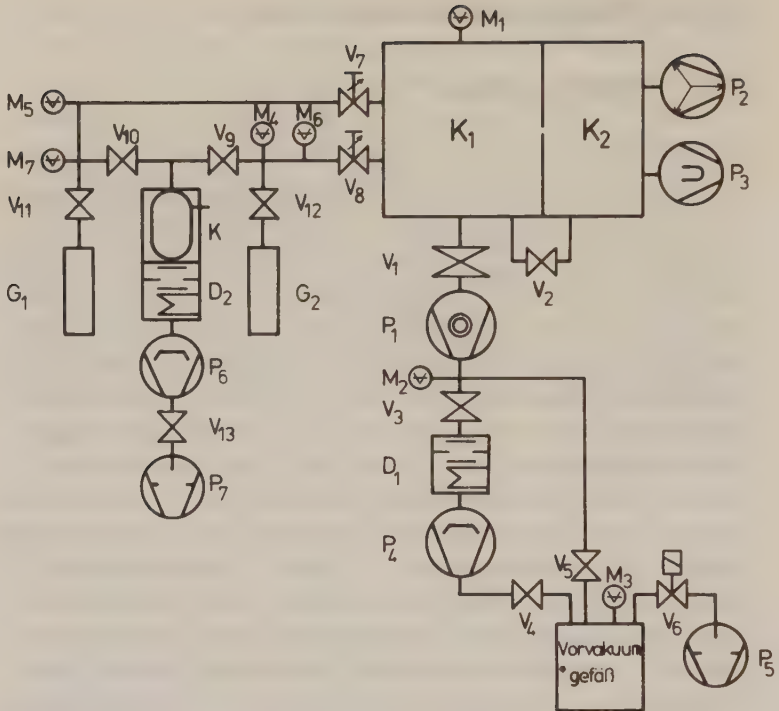
3.1 Vakuum, Gaseinlaß

Die in den Abschnitten 4 und 5 vorgestellten Experimente wurden in einer UHV-Ganzmetallapparatur durchgeführt, deren Vakuumsystem in Figur 3.1 schematisch dargestellt ist¹⁾. Die Hauptkammer K_1 , welche die Analysengeräte und den Adsorber enthält, wird von einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 450; Leybold) mit einem Nennsaugvermögen für molekularen Stickstoff von 450 l/s evakuiert; das Vorvakuum wird von einer Öldiffusionspumpe (Leybodiff 30; Leybold) und einer zweistufigen Drehschieberpumpe (D 16; Leybold) aufrechterhalten. Mit der Hauptkammer ist durch einen Spalt - beim Ausheizen zusätzlich über eine Umwegleitung - eine zweite Kammer K_2 verbunden, die mit einer Ionenzerstäuberpumpe (IZ 120; Leybold) und einer Titanverdampferpumpe (TVP 450; Leybold) ausgestattet ist. Die Kammer K_2 enthält einen Verdampferofen, mit dessen Hilfe Reaktionspartner auf den Adsorber gedampft werden können.

Die UHV-Apparatur kann mitsamt ihrer Komponenten bis 200 °C ausgeheizt werden. Im ausgeheizten Zustand wird ein Restgasdruck von $4 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht, der jedoch auf $2 \dots 5 \cdot 10^{-9}$ mbar ansteigt, wenn der Verdampferofen in Betrieb genommen wird. Der Druck im Rezipienten wird mit einer modifizierten Bayard-Alpert-Röhre (Extraktor-Typ IR50; Leybold) gemessen.

Zwei Dosierventile (Varian) als Abschluß des im linken Teil von Figur 3.1 dargestellten Gaseinlasses ermöglichen den kontrollierten Einlaß reiner Gase in die

¹⁾ Die Experimente mit molekularem Chlor (Abschnitte 5.1 und 5.2.1) wurden wegen der Aggressivität des Chlorgases in einer ähnlichen, älteren Apparatur - ausgerüstet mit einem magnetischen Massenspektrometer und Orb-Ion-Pumpen der Firma Varian - durchgeführt.



Figur 3.1:

rechter Teil: Vakuumsystem der Meßanordnung

K₁: Hauptkammer mit Analysengeräten; K₂: Ofenraum (Molekularstrahl); P₁: Turbomolekularpumpe; P₂: Ionenzerstäuberpumpe; P₃: Titanverdampferpumpe; P₄: Öldiffusionspumpe; P₅: zweistufige Drehschieberpumpe; V₁: ausheizbares UHV-Ventil NW 150; V₂: ausheizbares Ganzmetallventil NW 35; M₁: Bayard-Alpert-Meßröhre; M₂: Ionisationsmanometer; M₃: Wärmeleitmanometer

linker Teil: Gaseinlaßsystem

P₆: Hg-Diffusionspumpe; P₇: zweistufige Drehschieberpumpe; V₇, V₈: Dosierventile; M₄, M₅: Ionisationsmanometer; M₆, M₇: Wärmeleitmanometer.

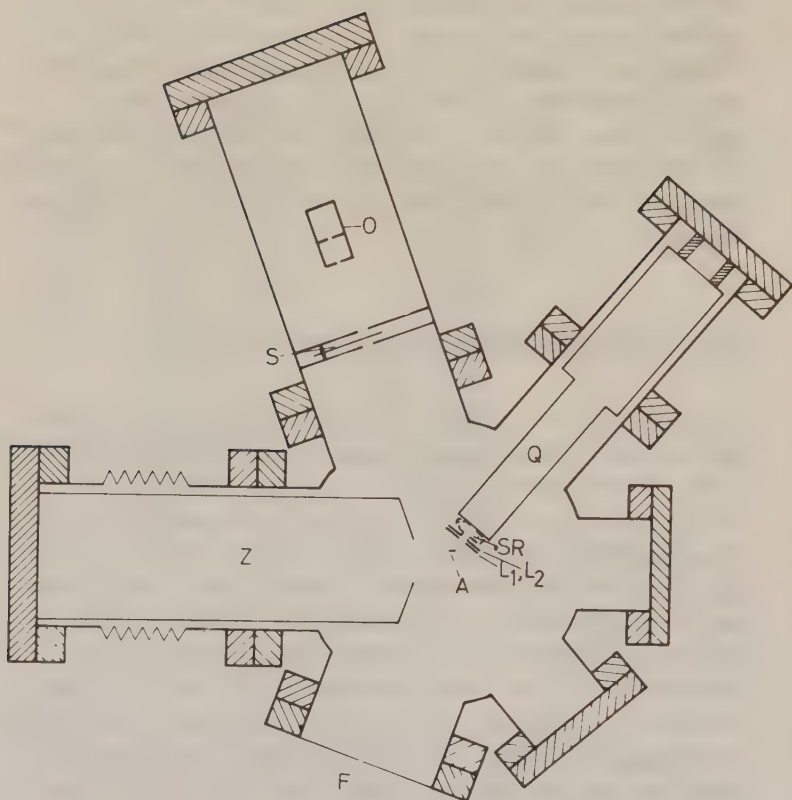
Hauptkammer mit Leckraten zwischen 10^{-10} mbar l/s und einigen mbar l/s. Das bis 300 °C ausheizbare Gaseinlaßsystem wird von einer - mit einer Tiefkühlfalle versehenen - Quecksilber-Diffusionspumpe (EM 2; Edwards) evakuiert, so daß dort ein Restgasdruck $p_R < 10^{-6}$ mbar leicht erreicht wird. Der Druck in den Puffergefäßen G_1 wird mit Ionisationsmanometern (IM 30; Leybold) bzw. Wärmeleitmanometern (Autovac; LKB) gemessen.

3.2 ===== Analysengeräte und Registrieranordnung

In Figur 3.2 ist ein Horizontalschnitt der von uns benützten Meßanordnung dargestellt. Aus dem Zweikammerofen O kann Probenmaterial - für die vorliegende Arbeit wurden Ca, CaCl_2 , Sr und SrCl_2 verwendet - auf den Adsorber A gedampft werden. Für Verweilzeitmessungen kann der Molekularstrahl durch einen elektromagnetischen Verschuß S unterbrochen werden. Vom Adsorber desorbierende Atome oder Moleküle werden als Ionen nachgewiesen, und zwar entweder durch Oberflächenionisation¹⁾ oder nach Ionisierung neutraler Desorptionsprodukte im Stoßraum SR mittels Elektronenstoß. Zur Separierung der Desorptionsprodukte nach ihrer Masse wird ein Quadrupol-Massenfilter (Q 8K; Vacuum Generators) - geeignet für den Nachweis positiver und negativer Ionen - mit einem Channeltron-Elektronenvervielfacher eingesetzt.

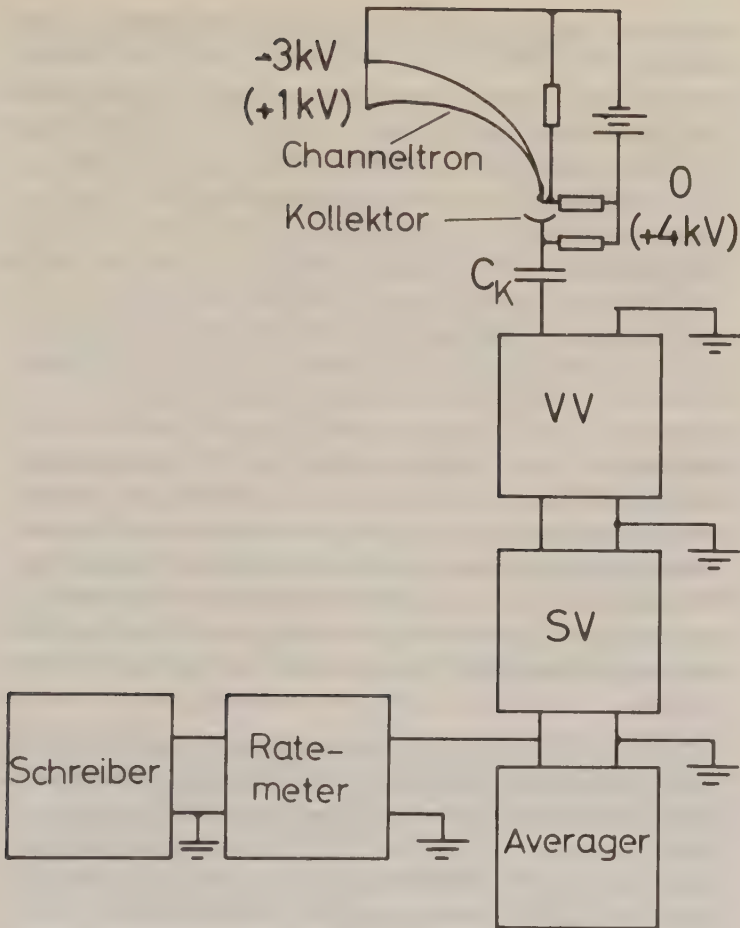
Die Registrierung der Desorptionsströme erfolgt durch Zählung, wie im Blockschaltbild von Figur 3.3 verdeutlicht wird. Die am Ausgang des Multipliers auftretenden Signale werden von einem Vorverstärker VV (Eigenbau)

¹⁾ vgl. Abschnitte 4.2.2, 5.1



Figur 3.2:

Meßanordnung, Horizontalschnitt (schematisch):
 A: Adsorber (Längsachse senkrecht zur Zeichenebene);
 Q: Quadrupol-Massenfilter; L_1 , L_2 : Linsen der Extraktionsoptik für Oberflächenionen; SR: Stoßraum der "cross beam" Elektronenkanone; Z: Zylinder-Spiegel-Analysator; S: Molekularstrahl-Unterbrecher; O: Verdampferofen; F: Sichtfenster NW100



Figur 3.3:

Blockschaltbild der Registrieranordnung von Ionenströmen
 C_K : Kondensator zur Abkopplung der Hochspannung am Multipliaerausgang beim Nachweis negativer Ionen (Spannung in Klammern); VV: Vorverstärker; SV: Schwellenverstärker

verstärkt und erzeugen am Ausgang eines Schwellenverstärkers SV (FHN 2005 A; Frieseke & Hoepfner) Normimpulse. Der Schwellenverstärker dient zur Unterdrückung des Vorverstärkerrauschens und der Dunkelimpulse des Elektronenvervielfachers, welche in der Regel kleiner sind als die von einfallenden Ionen ausgelösten Impulse. Die Normimpulse können sowohl in einem Ratemeter (LB 2232; Berthold) zu einem Analogsignal verarbeitet werden, welches auf einem (y,t)-Schreiber (Servogor S; Metrawatt) registriert wird, als auch in einem Vielkanalanalysator (NS 560; Northern Scientific) mit einer zeitlichen Auflösung von 5s/Kanal bis 10^{-4} s/Kanal gezählt werden. Mit dieser Anordnung ist es möglich, Zählraten im Bereich von 1/s bis 10^5 /s zu messen. Die Addition vieler gleichartiger Messungen mit Hilfe des Vielkanalanalysators ermöglicht ein hinreichend großes Signal-Rausch-Verhältnis auch bei den kleinen Zählraten. Die obere Grenze des Zählratenbereichs wird durch die Übersteuerungscharakteristik des Channeltron-Multipliers bestimmt.

Für elektronenspektrometrische Untersuchungen (Auger-Elektronen-Spektroskopie, Untersuchung charakteristischer Energieverluste von Elektronen usw.) steht ein Zylinderspiegelanalysator (Typ 981-2607; Varian) mit integrierter Elektronenkanone zur Verfügung. Er erlaubt es - nach elektronischer Differentiation mit Lock-in-Technik /37/ -, die Energieverteilung re-emittierter Elektronen untergrundfrei im Energiebereich 0 - 3 keV mit einem Auflösungsvermögen $E/\Delta E = 200$ zu messen. Die Beschußenergie der anregenden Elektronen kann zwischen 5 eV und 3 keV variiert werden.

Die Lage des Adsorbers läßt sich mit Hilfe eines Universal-Manipulators (Varian) reproduzierbar verändern, so daß die Analysen mit den beiden Spektrometern ohne Umbauten durchgeführt werden können. Aus demselben Grund ist der Molekularstrahleinsatz schwenkbar aufgebaut.

4 Eigenschaften des Wolframadsorbers

Um reproduzierbare Verhältnisse für die Messungen zu schaffen, ist darauf zu achten, daß sich die untersuchten Vorgänge auf wohldefinierten Oberflächen abspielen; die Kristallstruktur des Adsorbers sollte angebbar sein - insbesondere darf sie sich während der Experimente nicht ändern -, und die Oberfläche muß frei von Verunreinigungen sein bzw. die Verunreinigungen - das können auch gezielt erzeugte Fremdbedeckungen sein - müssen bekannt sein.

Als Adsorber dienten für die vorliegenden Untersuchungen polykristalline Wolframbänder in den Abmessungen $45 \times 0.75 \times 0.025 \text{ mm}^3$, geliefert von den Metallwerken Plansee. Neue Bänder wurden vor den Messungen etwa 100 h lang bei 2300 K einem Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ausgesetzt und anschließend unter UHV-Bedingungen für ca. 10 h auf 2700 K geheizt¹⁾. Diese Prozedur sollte die Adsorber von Kohlenstoff und gelösten Gasen befreien /38, 39/²⁾.

Außerdem rekristallisieren die Wolframbänder bei einer solchen Glühbehandlung; nach Körner /41/ entstehen ca. $0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ große Kristallite, deren Oberflächen (100)-Vicinalen sind.

1) Die Heizung der Adsorber erfolgte durch direkten Stromdurchgang.

2) Joyner et al. /40/ schlagen vor, Wolfram bei 1500 K und $p_{O_2} = 10^{-7} \text{ mbar}$ zu decarbonisieren.

4.1 Untersuchungen mit AES

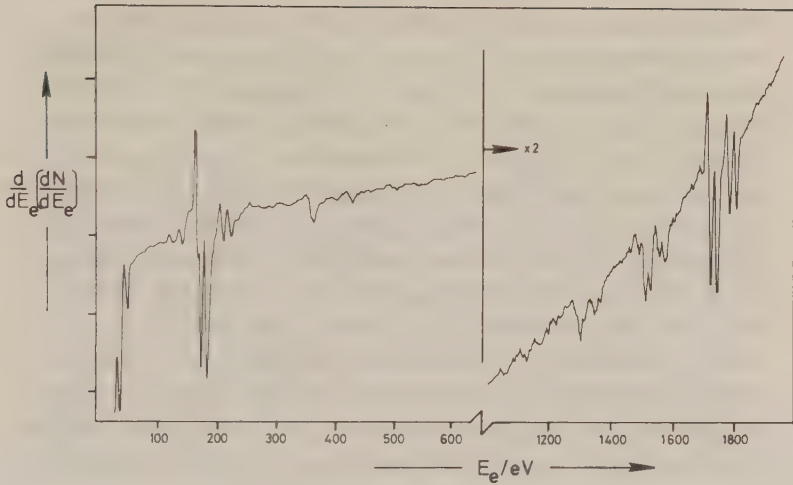
Mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)¹⁾ läßt sich die elementare Zusammensetzung adsorbierter Teilchen und - falls eine Kalibrierung vorgenommen, wird - auch ihre Menge bestimmen /6, 7/. Die untere Grenze der Nachweisempfindlichkeit eines Spektrometers der uns zur Verfügung stehenden Art liegt bei etwa $1/1000$ einer monoatomaren Schicht /43/²⁾; Wasserstoff und Helium sind prinzipiell mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie nicht nachweisbar, spielen jedoch als Verunreinigung wegen ihrer kleinen Adsorptionsenergien und der eingestellten Adsorbtemperaturen $T > 1300$ K bei unseren Messungen keine Rolle.

Vor jeder Messung wurde der Adsorber zur Reinigung von aus dem Restgas adsorbierten Teilchen für etwa 5 s auf 2700 K geheizt. Figur 4.1 zeigt ein differenziertes Energiespektrum von Sekundärelektronen - vom Adsorber emittiert bei einem Beschuß mit Elektronen der kinetischen Energie $E_{\text{prim}} = 3.0$ keV - nach einer derartigen Reinigung. Allen auftretenden Peaks können Auger-Übergänge von Wolfram zugeordnet werden /44, 45/ mit Ausnahme eines kleinen Peaks bei $E_e = 510$ eV, der auch nach einer Glühzeit von 300s nicht verschwand. Als Quelle für die Auger-Elektronen, welche diesen Peak verursachen, kommen nach Vergleich mit Standard-Tabellen von Augerspektren nur Sauerstoff- bzw. Vanadiumatome in der Nähe der Oberfläche in Frage /46/.

Zur Klärung der Herkunft dieser Elektronen ließen wir bei $T = 2300$ K und einem Sauerstoffpartialdruck von

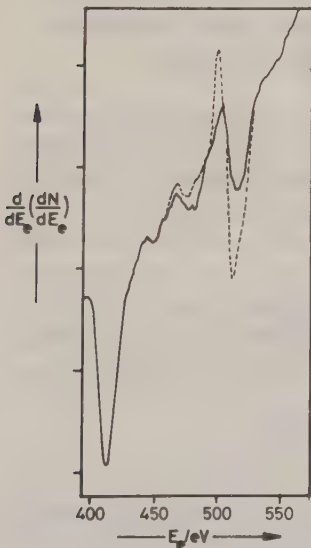
1) Auf den Prozeß der Emission von Auger-Elektronen gehen wir hier nicht ein. Verwiesen sei etwa auf /42/.

2) Diese Schranke hängt von dem betrachteten Element und dem jeweiligen Auger-Übergang ab.



Figur 4.1:

Differenzierte Energieverteilung der vom gereinigten Wolframsorber reemittierten Elektronen. Beschußenergie: 3.0 keV



Figur 4.2:

Ausschnitt aus dem Spektrum von Figur 4.1 (durchgezogene Linie). Unterbrochene Linie: Differenzierte Energieverteilung der reemittierten Elektronen nach Adsorption von Sauerstoff ($\theta_0 \approx 10^{-2}$).

10^{-8} mbar Sauerstoffatome auf dem Wolframband adsorbieren. Nach Waßmuth /47/ stellt sich unter diesen Bedingungen im stationären Zustand ein Sauerstoffbedeckungsgrad $\Theta_0 \approx 10^{-2}$ ein. Die Maxima des differenzierten Elektronenstromsignals bei $E_e = 510$ eV wuchsen deutlich an, verschoben sich dabei jedoch (unterbrochene Linie in Figur 4.2) gegenüber dem Fall der frisch gereinigten Oberfläche (durchgezogene Linie; Ausschnitt aus Figur 4.1) etwa um 1 eV zu kleineren Energien hin. Diese kleine Verschiebung schließt nicht aus, daß auch der Peak bei gereinigter Oberfläche von Sauerstoffatomen herrührt. Sie müssen sich jedoch in anderer chemischer Umgebung als der zusätzlich adsorbierte Sauerstoff (chemical shift) /48/; denkbar ist im Kristallgitter des kompakten Materials eingelagerter Sauerstoff in fester Bindung mit Wolframatom¹⁾.

Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß Vanadium als Ursache für den fraglichen Auger-Peak ausscheidet. Nach Fiermans und Vennik /49/ emittiert Vanadium auch Auger-Elektronen der Energien $E_e = 430$ eV und $E_e = 470$ eV, und zwar mit größerer Wahrscheinlichkeit als jene mit $E_e = 510$ eV. Diese Übergänge treten in Figur 4.2 nicht in Erscheinung.

Wir werden im weiteren von einer reinen Wolframoberfläche sprechen, auch wenn wir wissen, daß das Wolframband in der Nähe der Oberfläche meßbar - vermutlich durch Sauerstoff - verunreinigt ist.

1) Dies kann durch die lange Glühzeit des Adsorbers in einer Sauerstoffatmosphäre verursacht sein.

4.2.-----Austrittsarbeit Φ des Wolframadsorbers

Die Elektronenaustrittsarbeit Φ ist eine wichtige Eigenschaft von Metalloberflächen. Da Φ u.U. stark von der Orientierung der Oberfläche und dem Bedeckungsgrad adsorbierter Teilchen /47/ abhängt, kann Φ zur Charakterisierung der Oberfläche dienen. Die Elektronenaustrittsarbeit von Wolfram wurde besonders häufig untersucht, wobei neben der Bestimmung effektiver Austrittsarbeiten polykristalliner Bänder und Drähte auch die Austrittsarbeiten der niedrig indizierten Einkristallflächen gemessen wurden¹⁾. Die Wahl von Wolfram als Versuchsobjekt bietet einige experimentelle Vorteile: Es kann durch Heizen auf einfache Weise gereinigt werden, und wegen seiner hohen Schmelztemperatur können Experimente in einem großen Temperaturbereich durchgeführt werden.

Wir bestimmten die effektive Austrittsarbeit Φ mit Hilfe der Emission thermischer Elektronen und mit Hilfe der Oberflächenionisation.

4.2.1 Bestimmung von Φ mit Hilfe der Emission thermischer Elektronen

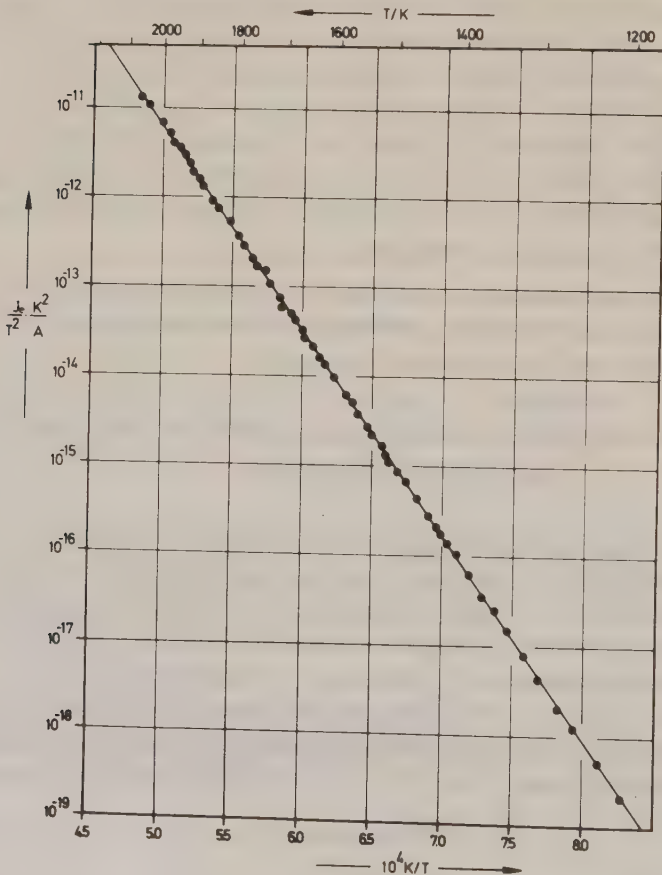
In einer einfachen Diodenanordnung, in welcher der Adsorber als Emitter thermischer Elektronen diente, die auf der ersten Linse der zum Massenfilter gehörigen Extraktionsoptik gesammelt wurden, wurde der Elektronenstrom I_e bei einer Feldstärke von etwa 100 V/cm im Sättigungsgebiet gemessen. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des gemessenen Sättigungsstromes dient die Richardson-Dushman-Gleichung /52/:

$$I_e \propto T^2 \exp(-\Phi/kT) \quad (4.1)$$

¹⁾ Die Messungen von Körner /50/ bzw. Krahle-Urban et al./51/ an hoch indizierten Wolfram-Oberflächen seien in diesem Zusammenhang nur am Rande erwähnt.

Zur Auswertung der Messungen wurde daher in Figur 4.3 die Größe I_e/T^2 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen; der Adsorber war vor jeder Messung durch Aufheizen auf 2700 K gereinigt worden. Die Steigung der mitteln- den Geraden beträgt nach Gl.(4.1) $(-\Phi_W/k)$ und liefert für die Elektronenaustrittsarbeit der reinen Wolfram- oberfläche:

$$\Phi_W = (4.61 \pm 0.02) \text{ eV} \quad (4.2)$$



Figur 4.3:

Richardson-Auftragung des thermischen Elektronenstroms I_e für die frisch gereinigte Wolframoberfläche zur Bestimmung ihrer Elektronenaustrittsarbeit Φ_W .

4.2.2 Bestimmung von Φ mit Hilfe der positiven Oberflächenionisation

Treffen Metallatome mit einer Aufdampfstromdichte j^{00} auf eine heiße Metalloberfläche, so desorbieren sie nach einer mittleren Verweilzeit, in der sie eine mittlere Diffusionslänge auf der Oberfläche wandern, zum Teil in neutralem Zustand, zum Teil jedoch auch positiv ionisiert. Die zugehörigen Desorptionsstromdichten bezeichnen wir mit j^0 und j^+ . Quantitativ wird die Oberflächenionisation durch den Ionisierungsgrad α^+ beschrieben, der definiert ist als:

$$\alpha^+ = j^+/j^0, \quad (4.3)$$

und für den die Saha-Langmuir-Gleichung gilt /53,54,55/:

$$\alpha^+ = (Z^+/Z^0) \cdot \exp(-(I-\Phi)/kT) \quad (4.4)$$

Hierbei sind Z^+ bzw. Z^0 die Zustandssummen der Ionen bzw. Neutralteilchen in der Gasphase, und I bezeichnet die Ionisierungsenergie des Ionisanden in der Gasphase. Gebräuchlich ist außerdem eine Größe β^+ , der Ionisierungskoeffizient, definiert durch:

$$\beta^+ = j^+/j^{00} \quad (4.5)$$

Gilt im stationären Zustand die einfache Bilanzgleichung:

$$\dot{\epsilon}^{\text{ads}} = j^0 + j^+, \quad (4.6)$$

so sind α^+ und β^+ - berücksichtigt man für $\dot{\epsilon}^{\text{ads}}$ Gl.(2.2) - verknüpft durch:

$$\beta^+ = H \cdot \alpha^+ / (1 + \alpha^+) \quad (4.7)$$

Für $\alpha^+ \ll 1$ vereinfacht sich diese Gleichung zu :

$$\beta^+ \approx \alpha^+ \cdot H, \quad (4.8)$$

während im anderen Grenzfall ($\alpha^+ \gg 1$) gilt:

$$\beta^+ \approx H(1 - 1/\alpha^+) \approx H \quad (4.9)$$

Bei zeitlich konstanter Aufdampfstromdichte ist der am Auffänger des Massenspektrometers gemessene Ionenstrom i^+ proportional zu j^+ und damit wegen Gl.(4.5) auch proportional zu β^+ . Sind die Versuchsbedingungen so gewählt, daß chemische Reaktionen auf der Oberfläche bezüglich der Bilanz in Gl.(4.6) keine Rolle spielen und daß $(I - \Phi)$ deutlich größer als kT ist (Grenzfall der Gl.(4.8)), dann ist bei einer logarithmischen Auftragung des gemessenen Ionenstroms i^+ gegen $1/T$ eine Gerade zu erwarten, deren Steigung gemäß Gl. (4.4) durch $(\Phi - I)/k$ bestimmt ist.¹⁾ Vorausgesetzt ist dabei, daß sich die Austrittsarbeit nicht während der Meßreihe ändert. Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Ionendesorptionsstroms eignet sich also - zumindest mit den gemachten Einschränkungen bezüglich der Ionisierungsenergie²⁾, der Konstanz der Aufdampfstromdichte während einer Meßreihe und chemischer Reaktionen auf der Oberfläche - dazu, die Elektronenaustrittsarbeit einer Metalloberfläche zu bestimmen.

Für unsere Messungen verwenden wir als Ionisanden die Erdalkalimetalle Strontium bzw. Calcium, welche auch Reaktionspartner der in Abschnitt 5.2 untersuchten Oberflächenreaktionen sind. Hier dampften wir die Ionisanden unter UHV-Bedingungen auf den Adsorber, um

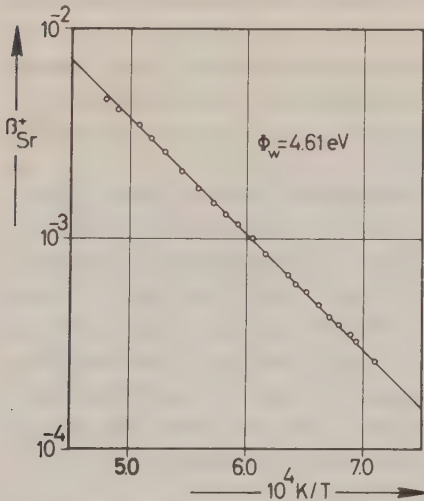
1) Bei der Adsorption von Metallatomen an reinen Metalloberflächen gilt i. allg.: $H = 1$

2) Für den Fall $I \approx \Phi$ beschreibt Körner /56/ eine isotherme Methode, um mit Hilfe der positiven Oberflächenionisation von Kalium die Austrittsarbeit von Wolfram zu bestimmen.

chemische Reaktionen mit adsorbierten Gasen zu vermeiden. Figur 4.4 zeigt eine Messung der Ionendesorptionsströme von Strontium, und zwar ist der Ionisierungskoeffizient β_{Sr}^+ logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Wegen der Größe der Ionisierungsenergie von Strontium ($I_{\text{Sr}} = 5.69 \text{ eV}$) sind Ionisierungsgrade $\alpha_{\text{Sr}}^+ < 10^{-2}$ zu erwarten, so daß $\alpha_{\text{Sr}}^+ \approx \beta_{\text{Sr}}^+$ gilt (vgl. Gl. (4.8)). Die β_{Sr}^+ -Kurve in Figur 4.4 kann daher durch Extrapolation nach $1/T = 0$, wo $\alpha_{\text{Sr}}^+ = Z_{\text{Sr}}^+/Z_{\text{Sr}}^0 = 2$ ist, kalibriert werden. Die Steigung der ausgleichenden Geraden ergibt für die Elektronenaustrittsarbeit der reinen Wolframoberfläche¹⁾:

$$\Phi_{\text{W}} = (4.61 \pm 0.05) \text{ eV} \quad (4.10)$$

Eine gleichartige Messung mit Calcium als Ionisand führte zu dem gleichen Ergebnis.



Figur 4.4:
Ionisierungskoeffizient β_{Sr}^+ von Strontium an der reinen Wolframoberfläche im stationären Zustand als Funktion der Temperatur.

1) Die Messungen wurden bei der relativ kleinen Aufdampfstromdichte $j_{\text{Sr}}^{00} \approx 10^{10}/(\text{cm}^2\text{s})$ durchgeführt, um Änderungen der Austrittsarbeit durch Adsorption von Strontium zu vermeiden.

Die von uns mit zwei verschiedenen Meßmethoden gefundenen Werte für die Elektronenaustrittsarbeit des verwendeten Wolframbandes stimmen erstaunlich gut miteinander überein und stehen im Einklang mit den von anderen Autoren mitgeteilten Ergebnissen /20,57,58.59/.

An dieser Stelle sei vermerkt, daß die Angabe von Austrittsarbeiten, gemessen an polykristallinem Material, mit Vorsicht zu behandeln ist. Messungen der von uns durchgeführten Art mitteln über viele Kristallite, deren Austrittsarbeiten sich unter Umständen erheblich voneinander unterscheiden; dabei hängt die Mittelwertbildung von der Meßmethode ab. Falls die einzelnen Flächen unabhängig voneinander thermische Elektronen bzw. positive Ionen emittieren, so geschieht die Mittelung - abgesehen von der Flächenverteilung der Kristallite - mit Gewichtungsfaktoren gemäß der Richardson-Gleichung (4.1) bzw. gemäß der Langmuir-Gleichung (4.4). Bei Messungen thermischer Elektronenströme liefern dann die Flächen kleiner Austrittsarbeit, bei Messung positiver Ionen die Flächen großer Austrittsarbeit überproportionale Beiträge zu den jeweiligen Strömen.

Die Austrittsarbeitsunterschiede führen allerdings zu Kontaktspannungen zwischen den Kristalliten, welche mit einem elektrischen Feld ("Fleckenfeld") in der Nähe der Oberfläche korreliert sind/54,55,60/. Seine Feldlinien verlaufen von Flächen kleiner zu Flächen größerer Austrittsarbeit. Sind die von außen angelegten Feldstärken klein genug, so wirkt das "Fleckenfeld" der verschiedenartigen Wichtung gemäß den Emissionsgleichungen (4.1) bzw. (4.4) entgegen.

Die erstaunlich gute Übereinstimmung der von uns durch thermische Elektronenemission bzw. positive Oberflächenionisation gewonnenen Werte der Elektronenaustrittsarbeit Φ_w des polykristallinen Wolframbandes (vgl. Gln.(4.2, 4.10)) läßt zwei Deutungen zu: Entweder ist die Oberfläche weitgehend homogen bezüglich der Aus-

trittsarbeit, oder das Fleckenfeld gleicht trotz der bei den Messungen von außen angelegten Feldstärke von über 50 V/cm Unterschiede in der Austrittsarbeit im Rahmen der Meßgenauigkeit aus. Auf jeden Fall können wir im weiteren - besonders im Hinblick auf eine quantitative Anwendung der positiven und negativen¹⁾ Oberflächenionisation - von der Austrittsarbeit Φ_W des Wolframadsorbers sprechen.

¹⁾ Die negative Oberflächenionisation wird am Beispiel von Chlor ausführlich in Abschnitt 5.1.2 behandelt.

5. Untersuchungen von Oberflächenreaktionen zwischen Erdalkalien und Chlor an Wolfram mit Hilfe der Oberflächenionisation

Werden gleichzeitig Erdalkalien M und Chlor auf einen glühenden Wolframadsorber gebracht, so desorbieren neben Erdalkali- und Chloratomen auch Verbindungen der Elemente, nämlich MCl - und MCl_2 -Moleküle. Das Verhältnis der Desorptionsströme hängt stark von der Temperatur des Adsorbers ab, der hier als Katalysator einer einfachen chemischen Reaktion dient. Während ein Teil der M-Atome bzw. MCl -Moleküle positiv und ein Teil der Cl-Atome negativ ionisiert desorbieren, verlassen die MCl_2 -Moleküle die Oberfläche praktisch ausschließlich in neutralem Zustand. Zu ihrem Nachweis wird daher eine Elektronenstoßionenquelle eingesetzt. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht jedoch die durch Oberflächenionisation zugängliche Reaktion $M+Cl \rightleftharpoons MCl$ an der Wolframoberfläche. Experimente, bei denen die beiden in den Abschnitten 2.3.1 bzw. 2.3.2 betrachteten Möglichkeiten, die Reaktionspartner auf die Oberfläche zu bringen, nämlich Aufdampfen der Erdalkalien, während der Adsorber von Chlorgas umgeben ist, bzw. Aufdampfen von Molekülen MCl_2 unter UHV-Bedingungen, realisiert sind, werden in den Abschnitten 5.2.1 bzw. 5.2.2 vorgestellt und diskutiert.

Um die Oberflächenionisation von Chlor quantitativ anwenden zu können, werden wir zunächst untersuchen, wie sich Chlor allein auf Wolfram verhält; denn im Gegensatz zur Adsorption von Metallen und Gasen wie O_2 und CO , welche seit den Arbeiten von Langmuir und Kingdon /53, 61/ Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, liegen nur wenige Arbeiten über die Adsorption der Halogene auf Metallen vor.

5.1 Adsorption von Chlor auf Wolfram

Für die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente wurde unter Hochvakuumbedingungen nachgereinigtes Chlorgas Cl_2 in den Rezipienten eingelassen. Die eingestellten Chlorpartialdrücke lagen zwischen 10^{-9} mbar und einigen 10^{-7} mbar. Sie wurden mit einer in die Meßkammer eintauchende Bayard-Alpert-Röhre gemessen, deren Röhrenfaktor nach den Angaben von Shaw /62/ für Chlor korrigiert worden war.

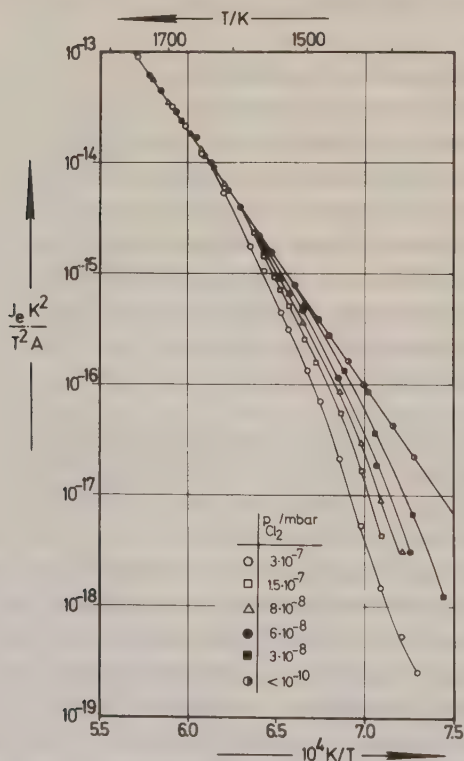
5.1.1 Austrittsarbeitsänderungen durch Chloradsorption

Im Zusammenhang mit Messungen der Oberflächenionisation interessiert zunächst die Größe der Austrittsarbeitsänderung, welche durch adsorbiertes Chlor hervorgerufen wird. Diesbezügliche Messungen von Fehrs und Stickney /63/ bzw. Jowett und Hopkins /64/ sind für diese Zwecke nicht brauchbar, weil sie die Adsorption von Chlor an Wolfram (Einkristalle verschiedener Orientierungen und polykristalline Folien) nur bei einer Adsorbertemperatur von etwa 300 K zum Gegenstand hatten.

Die Austrittsarbeit der von Chlor (teilweise) bedeckten Wolframoberfläche läßt sich bestimmen, indem der Sättigungsstrom I_e thermisch emittierter Elektronen in gleicher Weise wie im Abschnitt 4.2.1 gemessen wird. In Figur 5.1 sind die im Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht von Chlor gemessenen Elektronenströme - dividiert durch das Quadrat der Adsorbertemperatur (vgl. Gl.(4.1)) - mit dem Chlorpartialdruck als Parameter logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Während bei Temperaturen $T > 1650$ K für die eingestellten Chlordrücke - verglichen mit den Messungen bei reiner Oberfläche - keine Änderungen des Elektro-

nenstroms durch Chloradsorption zu beobachten sind, nimmt der Elektronenstrom bei tieferen Temperaturen unter dem Einfluß von Chlor ab, und zwar umso deutlicher, je tiefer die Temperatur und je größer der Chlordruck sind. Bei $T \approx 1350$ K und $p_{\text{Cl}_2} = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar beträgt der Elektronenstrom nur noch ein Hundertstel seines Wertes bei reiner Oberfläche.

Die Änderungen $\Delta\Phi$ der Elektronenaustrittsarbeit, auf welche die Verringerung der Elektronenemission zurückzuführen ist, lassen sich mit Hilfe der Richardson-Dushman-Gleichung (4.1) aus den gemessenen



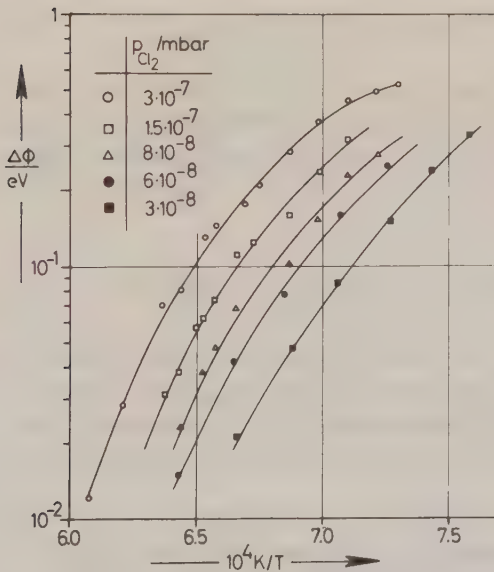
Figur 5.1:

Thermischer Elektronenemissionsstrom I_e - geteilt durch T^2 - als Funktion der Temperatur T für einige Chlorpartialdrücke p_{Cl_2} bei eingestelltem Chloradsorptionsgleichgewicht.

Elektronenströmen berechnen. Danach gilt¹⁾:

$$I_{e,1}/I_{e,0} = \exp(-\Delta\Phi/kT) \quad , \quad (5.1)$$

wobei $I_{e,1}$ bzw. $I_{e,0}$ die Elektronenströme bei bedeckter bzw. reiner Oberfläche bedeuten. Die so gewonnenen Werte von $\Delta\Phi$ sind in Figur 5.2 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. In ähnlicher Weise wie adsorbierter Sauerstoff erhöht demnach Chlor die Austrittsarbeit von Wolfram. Allerdings sind bei Chlor die Austrittsarbeitsänderungen erst bei erheblich tieferen Temperaturen als beim Sauerstoff unter vergleichbaren Drücken zu beobachten (vgl. z.B. /47/). Ursache hierfür ist eine deutlich schwächere Bindung von Chlor an die Unterlage.



Figur 5.2:
Austrittsarbeits-
änderung $\Delta\Phi$ - berech-
net aus den $I_e(T)/T^2$ -
Kurven von Figur 5.1
gemäß Gl.(5.1) -
von Wolfram durch
Adsorption von
Chlor als Funktion
der Temperatur für
einige Chlorparti-
aldrücke p_{Cl_2}
bei einge-
stelltem Chlorad-
sorptionsgleich-
gewicht.

1) Vorausgesetzt ist, daß sich der Vorfaktor der Richardson-Gleichung nicht durch die Adsorption von Chlor ändert.

Diese Aussage läßt sich quantitativ fassen, wenn man $\Delta\Phi$ durch einen Potentialsprung ΔV vor der Oberfläche beschreibt, den adsorbierte Fremdatome auf Grund ihres Dipolmoments μ erzeugen. Rechnet man μ positiv, wenn der positive Pol des Dipols von der Adsorbieroberfläche weggerichtet ist, dann gilt¹⁾:

$$\Delta\Phi = -\mu_{Cl} c_{Cl} e / (2\epsilon_0) \quad (5.2)$$

Im stationären Zustand gilt, weil Chlor nur atomar desorbiert:

$$H_{Cl_2} \cdot j_{Cl_2} = \dot{c}_{Cl_2}^{ads} = 2j_{Cl} = 2P_{Cl} c_{Cl} \quad (5.3)$$

Damit folgt aus Gl.(5.2):

$$\Delta\Phi = -\mu_{Cl} e \cdot H_{Cl_2} \cdot j_{Cl_2}^{oo} / (4P_{Cl} \epsilon_0) \quad (5.4)$$

oder, wenn außerdem Gln.(2.11, 2.18) berücksichtigt werden und auf das Ergebnis der Messungen in Abschnitt 5.1.2 vorgegriffen wird, daß die Adsorption von Cl_2 -molekülen nicht aktiviert verläuft ($H_{Cl_2} \approx 1$ bei reiner Oberfläche):

$$\Delta\Phi \propto -\mu_{Cl} f_{Cl_2}(\theta) p_{Cl_2} \exp(\tilde{E}_{Cl}^{des} / kT) \quad (5.5)$$

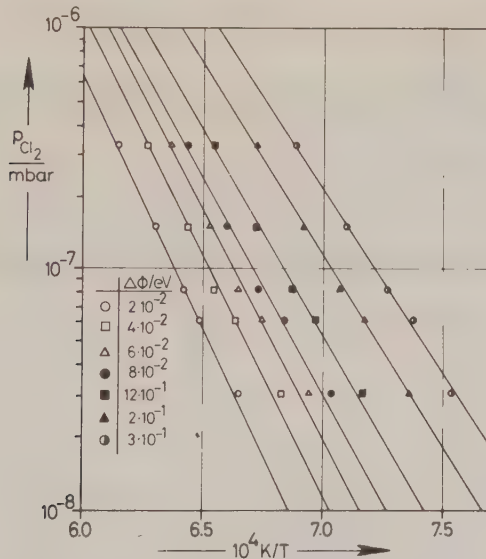
Gehen wir davon aus, daß zu einem bestimmten Wert von $\Delta\Phi$ in dem untersuchten Temperaturintervall immer eine bestimmte Chlorbedeckung gehört, dann ist bei konstantem $\Delta\Phi$ auch das Dipolmoment μ_{Cl} konstant.

1) Hier wird verwendet, daß nach /63, 64/ Chlor dissoziativ auf Wolfram adsorbiert, was durch unsere Untersuchungen mit Hilfe der negativen Oberflächenionisation (vgl. Abschnitt 5.1.2) bestätigt wird.

Mit der Nebenbedingung $\Delta\phi = \text{konst.}$ können wir schreiben:

$$p_{\text{Cl}_2} \propto \exp(-\tilde{E}_{\text{Cl}}^{\text{des}}/kT) \quad (5.6)$$

In Figur 5.3 sind die Austrittsarbeitsmessungen von Figur 5.2 nach Vorschrift von Gl.(5.6) verwendet worden und die Chlordrücke logarithmisch gegen die reziproke Adsorbertemperatur aufgetragen, bei der die Austrittsarbeitsänderung einen festen vorgegebenen Wert annimmt. Die Steigung der ausgleichenden Geraden nimmt monoton mit wachsendem $\Delta\phi$ ab; das bedeutet nach Gl.(5.6), daß die Aktivierungsenergie zur Desorption von Chloratomen mit wachsendem Cl-Bedeckungsgrad abnimmt. Im einzelnen ergeben sich folgende Ergebnisse, allerdings mit einem recht großen Fehler von jeweils ± 0.3 eV:



Figur 5.3:

Chlorpartialdruck p_{Cl_2} , bei dem $\Delta\phi$ im stationären Zustand einen vorgegebenen Wert annimmt, als Funktion der Temperatur für einige $\Delta\phi$ -Werte.

Tabelle 1: Desorptionsenergie $\tilde{E}_{\text{Cl}}^{\text{des}}$ von Chloratomen in Abhängigkeit von der durch Chloradsorption verursachten Austrittsenergieänderung $\Delta\phi$.

$\Delta\phi/(10^{-2}\text{eV})$	2	4	6	8	12	20	30 ¹⁾
$\tilde{E}_{\text{Cl}}^{\text{des}}/\text{eV}$	4.2	4.0	3.8	3.6	3.4	3.2	3.1

Wegen der großen Fehler wollen wir diese Ergebnisse nicht durch Interpretationen überstrapazieren, sondern nur bemerken, daß adsorbiertes Chlor offensichtlich schwächer an die Wolframunterlage gebunden ist als Sauerstoff, für den Waßmuth /47/ bei reiner Oberfläche eine Desorptionsenergie von 6.05 eV ermittelte.

Für Messungen von Ionendesorptionsströmen bleibt als bedeutungsvoll festzuhalten, daß bei Chlordrücken $p_{\text{Cl}_2} < 10^{-7}$ mbar die durch Chloradsorption bewirkte Austrittsenergieänderung $\Delta\phi < 10^{-2}$ eV ist, solange die Adsorbertemperatur $T > 1650$ K gehalten wird. Werden Chlordrücke $p_{\text{Cl}_2} < 10^{-8}$ mbar gewählt, so kann für $T > 1580$ K damit²gerechnet werden, daß die Austrittsenergieänderungen vernachlässigbar klein sind.

¹⁾ Die zu diesem $\Delta\phi$ -Wert gehörige Cl-Bedeckung der W-Oberfläche läßt sich mit Hilfe der Ergebnisse von /64/ abschätzen zu $\theta_{\text{Cl}} \approx 0.3 \dots 0.4$.

5.1.2 Negative Oberflächenionisation von Chlor;

Bestimmung des Haftkoeffizienten von Cl_2 an W

Wegen der großen Ionisierungsenergien von Chloratomen bzw. -molekülen /65,66/ sind nach Gl.(4.4) die zu erwartenden Ionisierungsgrade α_{Cl}^+ bzw. $\alpha_{\text{Cl}_2}^+$ sehr klein ($<10^{-12}$), so daß die positive Oberflächenionisation für den Nachweis desorbierenden Chlors ausscheidet. Negative Cl-Ionen sind jedoch zu beobachten.

Die Temperaturabhängigkeit des Ionisierungsgrades α^- , analog zu α^+ aus Gl.(4.3) definiert als das Verhältnis der Desorptionsstromdichte j^- der negativen Ionen geteilt durch die Stromdichte j^0 der desorbierenden neutralen Teilchen, d.h.

$$\alpha^- = j^-/j^0, \quad (5.7)$$

wird ebenfalls durch eine Saha-Langmuir-Gleichung beschrieben:

$$\alpha^- = (Z^-/Z^0) \exp(-(\Phi - A)/kT) \quad (5.8)$$

Mit A ist hierbei die Elektronenaffinität des Ionisanden im Gasraum bezeichnet. Für Chloratome hat A nach Berry und Reimann /67/ den Wert:

$$A_{\text{Cl}} = (3.613 \pm 0.003) \text{ eV} \quad (5.9)$$

Da bei Halogenatomen der angeregte $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand nur um eine kleine Energie ΔE über dem $^2\text{P}_{3/2}$ -Grundzustand liegt, die negativen Ionen aber Edelgaskonfiguration besitzen, läßt sich das Verhältnis der Zustandssummen von Gl.(5.8) schreiben als:

$$Z^-/Z^0 = 1/(4 + 2\exp(-\Delta E/kT)) \quad (5.10)$$

Für Chloratome hat ΔE den Wert 0.109 eV /68/ und ist Ursache einer leichten Temperaturabhängigkeit des prä-exponentiellen Faktors in Gl.(5.8). Die mit Hilfe von Gl.(5.8) und Gl.(5.10) berechneten Werte des Ionisierungsgrades α_{Cl}^- für die Bildung negativer Cl-Ionen an der verwendeten Wolframoberfläche liegen in der Größenordnung von α_{Sr}^+ für die Erzeugung positiver Strontium-Ionen; Cl_2 -Moleküle lassen sich dagegen auch negativ nur sehr schwer an der Oberfläche ionisieren.

Inwieweit der Einsatz der negativen Oberflächenionisation zur quantitativen Untersuchung der chemischen Reaktionen zwischen Erdalkalien und Chlor sinnvoll ist, hängt davon ab, ob geklärt werden kann, in welchem Maße auf die Oberfläche treffende Cl -Moleküle haften bleiben, dissoziieren - und eventuell rekombinieren - und in atomarer Form desorbieren. All diese Prozesse wollen wir pauschal durch einen formalen Haftkoeffizienten $H_{\text{Cl}}^{\text{eff}}$ von Chloratomen derart beschreiben, daß im stationären Zustand gilt¹⁾:

$$j_{\text{Cl}} = 2H_{\text{Cl}}^{\text{eff}} \cdot j_{\text{Cl}_2}^{\text{oo}} \quad (5.11)$$

Evident ist, daß immer gelten muß:

$$H_{\text{Cl}}^{\text{eff}} \leq H_{\text{Cl}_2} \quad (5.12)$$

In Anlehnung an Gl.(4.5) wird als Ionisierungskoeffizient β_{Cl}^- der Desorption von Chloratomen definiert:

$$\beta_{\text{Cl}}^- = j_{\text{Cl}}^- / (2j_{\text{Cl}_2}^{\text{oo}}) \quad (5.13)$$

Mit dem Ionisierungsgrad α_{Cl}^- ist β_{Cl}^- im stationären Zustand - entsprechend Gl.(4.7) - verknüpft durch:

1) Stromdichten j_i ohne obere Indizierung bezeichnen in der vorliegenden Arbeit immer die Summe der Stromdichten neutral und ionisiert desorbierender Teilchen der Sorte i.

$$\beta_{Cl}^- = H_{Cl}^{eff} \alpha_{Cl}^- / (1 + \alpha_{Cl}^-) \quad (5.14)$$

Da bei Temperaturen $T < 2500$ K für die Ionisierung von Cl-Atomen an der benutzten Wolframoberfläche nach Gl.(5.8) gilt:

$$\alpha_{Cl}^- < 10^{-2} \quad , \quad (5.15)$$

ist in guter Näherung erfüllt:

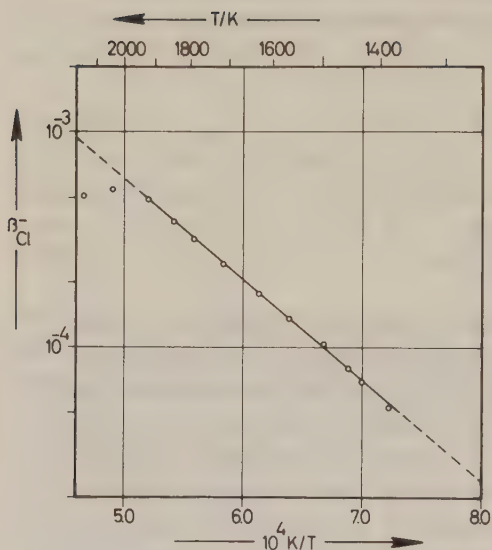
$$\beta_{Cl}^- \approx H_{Cl}^{eff} \cdot \alpha_{Cl}^- \quad (5.16)$$

Zur Messung der Desorptionsströme negativer Ionen wurde die Polarität aller trägeroptisch relevanten Spannungen der Ionenquelle und des Massenspektrometers umgekehrt. Um bei Adsorbenttemperaturen $T > 1800$ K Raumladungen durch thermische Elektronen zwischen Adsorber und Massenspektrometer zu verhindern, lenkte ein Magnetfeld senkrecht zur optischen Achse der Ionenquelle einen Großteil des Elektronenstromes auf eine Elektrode in unmittelbarer Nähe des Adsorbers. Die trägeroptischen Eigenschaften der Ionenquelle für die vergleichsweise schweren Cl^- -Ionen wurden durch das Magnetfeld nicht meßbar gestört, wie wir uns bei Temperaturen $T \approx 1500$ K, bei denen keine störenden Raumladungen zu befürchten waren, überzeugen konnten.

Die Auftragung von Cl^- -Ionenstromsignalen - gemessen im stationären Zustand an einer frisch gereinigten Oberfläche - gegen $1/T$ liefert in Figur 5.4 eine Gerade, deren Steigung mit einer Energie von $-(0.99 \pm 0.05)$ eV korreliert ist. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Differenz

$$A_{Cl} - \phi_W = -(1.00 \pm 0.02) \text{ eV} \quad (5.17)$$

überein, welche nach Gl.(5.9) die Temperaturabhän-



Figur 5.4

Im stationären Zustand gemessener Ionisierungskoeffizient β_{Cl}^- an einer frisch Cl gereinigten Wolframoberfläche als Funktion der Temperatur.

gigkeit von α_{Cl}^- bestimmt.

Die gemessene Temperaturabhängigkeit von β_{Cl}^- läßt wegen Gl.(5.16) darauf schließen, daß H_{Cl}^{eff} praktisch temperaturunabhängig ist, was zwei Deutungsmöglichkeiten zuläßt:

- Der Haftkoeffizient H_{Cl_2} von Cl_2 -Molekülen hängt nicht von der Adsorbertemperatur ab, und die der Adsorption nachfolgenden Prozesse liefern einen konstanten Anteil desorbierender Cl-Atome (neutral oder ionisiert).
- H_{Cl_2} ist temperaturabhängig; die nachfolgenden Prozesse hängen jedoch zufällig genau gegensinnig von der Temperatur ab.

Eine Entscheidung darüber, welche der beiden Möglichkeiten verifiziert ist, gelingt durch eine Ab-

schätzung von H_{Cl}^{eff} . Der am Auffänger des Massenspektrometers gemessene Ionenstrom i_{Cl}^- ist über den Durchlaßfaktor Γ von Ionenoptik und Massenspektrometer und über die analysierte Adsorberfläche S mit der Ionen-desorptionsstromdichte j_{Cl}^- verknüpft durch:

$$i_{Cl}^- = \Gamma \cdot S \cdot j_{Cl}^- \quad (5.18)$$

Da $j_{Cl}^o \ll 2H_{Cl}^{eff} \cdot j_{Cl_2}^{oo}$ immer gilt, kann man leicht abschätzen, daß H_{Cl}^{eff} die Relation erfüllt:

$$H_{Cl}^{eff} > i_{Cl}^- / (2\Gamma \cdot S \cdot j_{Cl_2}^{oo} \cdot \alpha_{Cl}^-) \quad (5.19)$$

Die Messungen bei Temperaturen T zwischen 1500 K und 2100 K liefern - unabhängig von T - das Ergebnis:

$$H_{Cl}^{eff} > 0.5 \quad (5.20)$$

Die Unsicherheiten bei der Abschätzung der analysierten Fläche und bei der Messung des Chlorpartialdrucks zur Bestimmung von $j_{Cl_2}^{oo}$ sind hierbei bereits berücksichtigt.

Wir können also schließen, daß ein großer Teil der auftreffenden Chlormoleküle haften bleibt, an der Oberfläche dissoziiert und in atomarer Form desorbiert¹⁾. Insbesondere ist die Adsorption von Cl_2 -Molekülen auf einer reinen Wolframoberfläche ein nicht-aktivierter Prozeß ($\tilde{E}_{Cl_2}^{ads} < 0.1$ eV), denn wegen Gln.(5.20) und (5.12) gilt:

$$H_{Cl_2} > 0.5 \quad (5.21)$$

1) Fehrs und Stickney /63/ bzw. Jowett und Hopkins /64/ schließen übereinstimmend aus ihren Austrittsarbeitsmessungen bei $T \approx 300$ K, daß Chlor nur atomar auf der Wolframoberfläche vorliegt.

5.2 Reaktionen zwischen Erdalkalien und Chlor an

Wolfram

Ausgangspunkt der hier vorgestellten Experimente ist die Frage, ob die Reaktion $M + Cl \rightleftharpoons MCl$ im chemischen Gleichgewicht abläuft, und ob sich Grenzen bezüglich der Temperatur oder der Bedeckungsgrade finden lassen, jenseits deren Störungen des chemischen Gleichgewichts meßbar sind.

Als Kriterium für das Vorliegen chemischen Gleichgewichts dient das Massenwirkungsgesetz, das für beide Aufdampfarten nach Gln.(2.34, 2.33a) - unabhängig von der Größe der Aufdampfstromdichten - mit den neutralen Desorptionsstromdichten zu formulieren ist als¹⁾:

$$j_M^0 \cdot j_{Cl}^0 / j_{MCl}^0 = K_{O, MCl}^G \exp(-\Delta E/kT) \quad (5.22)$$

Insbesondere kann dann auf Vorliegen von chemischem Gleichgewicht geschlossen werden, wenn sich das Verhältnis der Desorptionsstromdichten als unabhängig von der Wahl der Aufdampfart erweist (vgl. Abschnitt 2.3).

5.2.1 "Getrenntes Aufdampfen" von Erdalkalien und

Chlor auf Wolfram

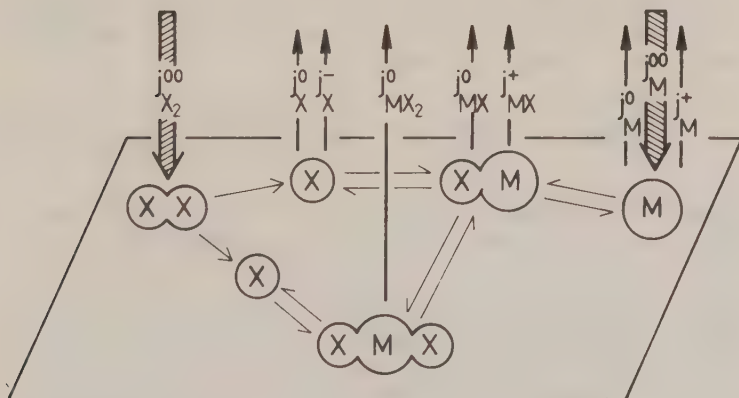
In diesem Abschnitt wird über Messungen berichtet, bei denen wie in Abschnitt 4.2.2 Strontium bzw. Calcium auf den Adsorber aufgedampft wurde. Zusätzlich wurde wie in Abschnitt 5.1 Chlorgas in die Apparatur eingelassen, wobei der Chlorpartialdruck zwischen

¹⁾ Da für alle hier auftretenden Desorptionsprodukte $\alpha_i \ll 1$ erfüllt ist - für α_i^+ wird dies im Anhang A4 gezeigt -, kann in guter MCl -Näherung $j_i = j_i^0$ gesetzt werden.

10^{-9} mbar und einigen 10^{-7} mbar variiert wurde, während einer Meßreihe jedoch konstant blieb.

Die experimentellen Verhältnisse sind in Figur 5.5 veranschaulicht. Neben den Aufdampfstromdichten und den beobachteten Desorptionsstromdichten ist auch der Reaktionsmechanismus angedeutet, den wir für dieses Reaktionssystem vorschlagen (vgl. Abschnitt 2.3).

Zur Vereinfachung von Messung und Auswertung wurde die Aufdampfstromdichte der metallischen Komponente kleiner als $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gewählt. Dann war mit Ausnahme der Messungen bei den kleinsten Chlordrücken gewährleistet, daß j_{Cl}^0 durch die auftretenden Reak-



Figur 5.5:

"Getrenntes Aufdampfen" von Chlormolekülen X_2 und Erdalkaliatomen mit Aufdampfstromdichten $j_{\text{X}_2}^{00}$ und j_{M}^{00} (schraffierte Pfeile). Beobachtet werden neutrale Desorptionsstromdichten j_{M}^0 , j_{X}^0 , j_{MX}^0 und $j_{\text{MX}_2}^0$ sowie Ionendesorptionsstromdichten j_{M}^+ , $j_{\text{MX}_2}^+$, j_{MX}^+ , j_{X}^+ . Angedeutet sind die Reaktionsschritte zur Bildung von MX - und MX_2 -Molekülen bzw. zu deren Zerfall an der Oberfläche.

tionen praktisch nicht beeinflusst wurde und daher bei festem p_{Cl_2} für alle Temperaturen im stationären Zustand als gleich groß anzusehen war¹⁾.

Während die Definition des Ionisierungsgrades α^+ in Gl.(4.3) auch für die Oberflächenionisation von MCl-Molekülen sinnvoll bleibt, und seine Temperaturabhängigkeit durch Gl.(4.4) beschrieben wird, verliert Gl.(4.5), die den Ionisierungskoeffizienten β^+ definiert, bei Anwendung auf MCl-Moleküle ihren Sinn, weil keine MCl-Moleküle aufgedampft werden. Zweckmäßigerweise beziehen wir in diesem Abschnitt den MCl-Ionendesorptionsstrom auf das Angebot an M-Atomen und definieren:

$$\beta_{MCl}^+ = j_{MCl}^+ / j_M^{oo} \quad (5.23)$$

Damit gilt wegen Gln.(4.3, 4.5):

$$j_M^o / j_{MCl}^o = (\beta_M^+ / \beta_{MCl}^+) (\alpha_{MCl}^+ / \alpha_M^+) \quad (5.24)$$

Unter Zuhilfenahme von Gl.(4.4) läßt sich damit das Massenwirkungsgesetz in der Form schreiben:

$$\frac{\beta_M^+}{\beta_{MCl}^+} = \frac{K_{O, MCl}^G}{j_{Cl}^o} \cdot \frac{z_M^+ \cdot z_{MCl}^o}{z_M^o \cdot z_{MCl}^+} \cdot \exp(-(\Delta E + I_M - I_{MCl}) / kT) \quad (5.25)$$

wobei $j^o \approx H_{Cl}^{eff} j_{Cl}^{oo}$ für konstanten Chlorderuck als konstant anzusehen² ist.

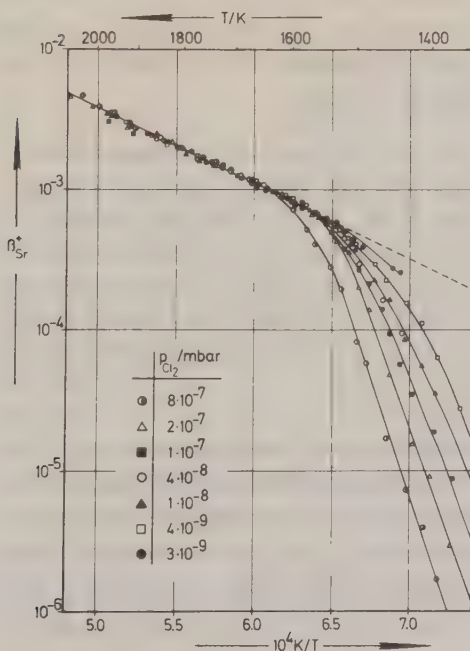
Da M-Atome nur in einer begrenzten Zone aufgedampft wurden, die Cl_2 -Moleküle jedoch den gesamten Adsorber trafen, war nicht gesichert, daß alle nachgewiesenen Cl^- -Ionen aus Bereichen des Adsorbers stammten, in denen Oberflächenreaktionen stattfinden konn-

¹⁾ ^{Heff}Erinnert sei daran, daß sich nach Abschnitt 5.1 _{Cl} als temperaturunabhängig erwies.

ten. Deswegen erschien es uns wichtig, bei der Auswertung nicht auf die Meßergebnisse des Chlordesorptionsstroms zurückgreifen zu müssen. Als weiteren Vorteil dieser Meßbedingungen ist zu vermerken, daß Gl.(5.25) unabhängig von der Austrittsarbeit des Adsorbers und damit auch von Änderungen der Austrittsarbeit durch Adsorption der Reaktionspartner ist.

5.2.1.1 Meßergebnisse bei getrenntem Aufdampfen von Strontium und Chlor

Figur 5.6 zeigt in logarithmischer Darstellung die Temperaturabhängigkeit des Ionisierungskoeffizienten β_{Sr}^+ von Strontium, gemessen bei Chlorpartialdrücken zwischen $3 \cdot 10^{-9}$ mbar und $8 \cdot 10^{-7}$ mbar. Bei Temperaturen



Figur 5.6
Ionisierungskoeffizient β_{Sr}^+ von Strontium an Wolfram im stationären Zustand für verschiedene Chlorpartialdrücke p_{Cl_2} .

$T > 1650$ K ergibt sich unabhängig vom Chlorangebot das gleiche Bild wie in Figur 4.4, wo Messungen von β_{Sr}^+ unter Restgasbedingungen dargestellt waren. Die β_{Sr}^+ -Achse wird daher wieder durch Extrapolation nach $1/T = 0$, wo $\alpha_{\text{Sr}}^+ = 2$ ist, kalibriert¹⁾. Bei Temperaturen unterhalb von 1650 K sollte wegen der Austrittsarbeitserhöhung durch Chloradsorption (vgl. Abschnitt 5.1, Figur 5.2) eine Vergrößerung des Ionisierungskoeffizienten gemäß Gl.(4.4) zu beobachten sein. Gemessen wird jedoch ein gegenteiliger Effekt, und zwar nimmt β_{Sr}^+ umso stärker ab, je größer der Chlorpartialdruck ist. Dies zwingt zu dem Schluß, daß bei $T < 1600$ K die Beziehung $\alpha_{\text{Sr}}^+ \approx \beta_{\text{Sr}}^+$ nicht mehr gilt und daher - da sicherlich weiterhin $\alpha_{\text{Sr}}^+ \ll 1$ ist - die Bilanz:

$$j_{\text{Sr}}^{\text{oo}} = j_{\text{Sr}}^{\text{o}} + j_{\text{Sr}}^+ \quad (5.27)$$

nicht mehr erfüllt ist. Die Ursache hierfür ist in der zusätzlichen Desorption von Molekülen zu suchen, die von adsorbierten Strontium- und Chloratomen auf der Oberfläche gebildet werden.

Bereits aus der Abweichung des bei Gültigkeit von Gl.(4.8) erwarteten von dem tatsächlich gemessenen Wert von β_{Sr}^+ lassen sich, wie Müller und Waßmuth /59/ für die Reaktion von Erdalkalien mit adsorbiertem Sauerstoff gezeigt haben, Aussagen über die Energetik der Reaktion machen. Allerdings mußten Müller und Waßmuth voraussetzen, daß chemisches Gleichgewicht auf der Oberfläche vorliegt.

Bei dem von uns untersuchten Reaktionssystem als Reaktionsprodukte in Frage kommende SrCl-Moleküle lassen sich durch Oberflächenionisation nachweisen;

¹⁾ Dieses Vorgehen ist dadurch gerechtfertigt, daß bei $T > 1650$ K die Desorption der Moleküle keine große Rolle in der Bilanz der Strontiumatome spielt.

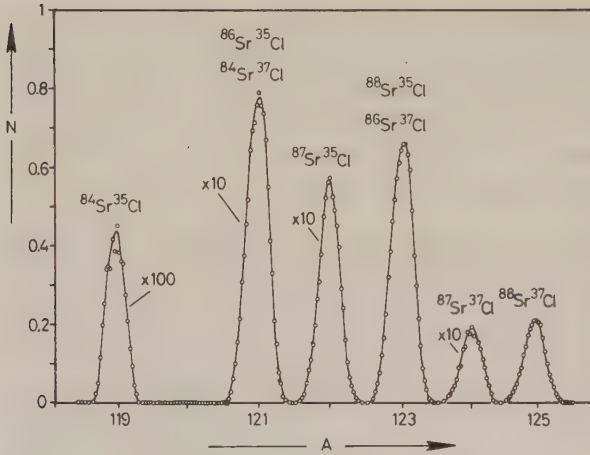
Figur 5.7 zeigt ein Massenspektrum der von der Oberfläche ionisiert desorbierenden Teilchen mit Massen zwischen 118 und 126 atomaren Masseneinheiten. Lage und Höhe der einzelnen Peaks lassen sich Kombinationen von Strontium- und Chlorisotopen mit ihren natürlichen Häufigkeiten zu SrCl zuordnen.

Die bei den angegebenen Chlorpartialdrücken gemessenen Ionisierungskoeffizienten β_{SrCl}^+ sind in Figur 5.8 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Ihre Kalibrierung wird anders als im Falle von β_{Sr}^+ oder β_{Cl}^- vorgenommen, weil in keinem Temperaturintervall $\beta_{\text{SrCl}}^+ \approx \alpha_{\text{SrCl}}^+$ erfüllt ist. Daher ist eine Extrapolation von β_{SrCl}^+ nach $1/T$ sinnlos. Davon ausgehend, daß der Durchlaßfaktor Γ des Massenspektrometers für Sr^+ - und SrCl^+ -Ionen gleich groß ist, kann man β_{SrCl}^+ durch die am Auffänger des Massenspektrometers gemessenen Ionenströme i_{Sr}^+ und i_{SrCl}^+ folgendermaßen beschreiben:

$$\beta_{\text{SrCl}}^+ = \beta_{\text{Sr}}^+ (i_{\text{SrCl}}^+ / i_{\text{Sr}}^+) \quad (5.28)$$

und damit über die Kalibrierung von β_{Sr}^+ auch β_{SrCl}^+ absolut bestimmen.

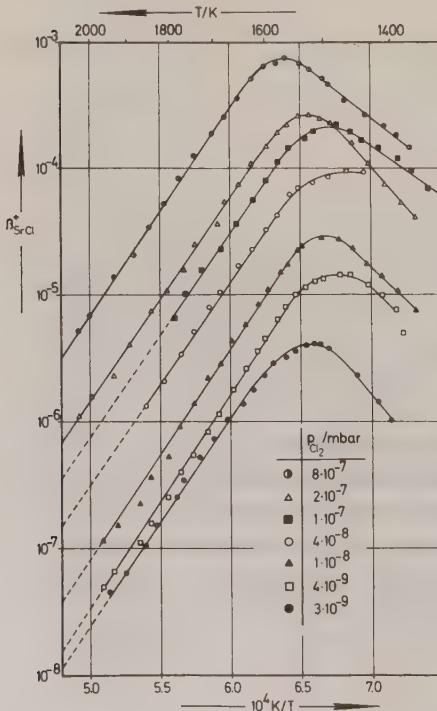
Im Temperaturintervall zwischen 2100 K und 1650 K liegen die β_{SrCl}^+ -Werte in der gewählten Darstellung auf parallelen Geraden, deren gegenseitige Verschiebungen proportional zum Verhältnis der jeweiligen Chlorpartialdrücke sind. Zu noch höheren Temperaturen hin wird der SrCl^+ -Desorptionsstrom bei den verwendeten Aufdampfstromdichten so klein, daß er mit weniger als einem Ion je Sekunde am Auffänger des Massenspektrometers die Nachweisgrenze der Registriranordnung - bedingt durch Dunkelimpulse des Sekundärelektronenvervielfachers - unterschreitet. Unterhalb von 1600 K weichen die β_{SrCl}^+ -Werte deutlich von



Figur 5.7:

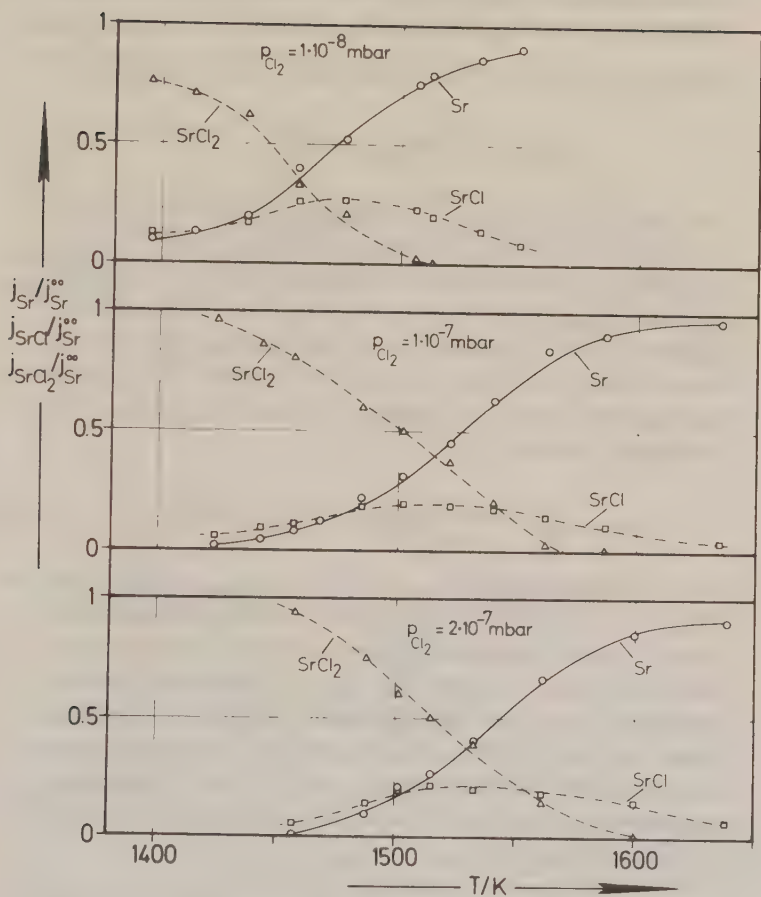
Massenspektrum von SrCl

Im Vielkanalanalysator gespeicherte Kanalinhalt N in Abhängigkeit von der Massenzahl A . N wurde so normiert, daß die Summe der Maxima 1 ergibt.



Figur 5.8:

Ionisierungskoeffizient β_{SrCl}^+ von SrCl an Wolfram im stationären Zustand als Funktion der Temperatur für verschiedene Chlorpartialdrücke $p_{\text{Cl}_2} \cdot j_{\text{Sr}}^{00} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.



Figur 5.9:

Anteile der Komponenten Sr, SrCl und SrCl₂ am gesamten, Strontium enthaltenden Desorptionsstrom im stationären Zustand als Funktion der Temperatur für drei verschiedene Chlorpartialdrücke. $j_{\text{Sr}}^{\infty} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Werte für Sr bzw. SrCl wurden aus den Messungen von Figur 5.6 bzw. 5.8 mit Hilfe der Langmuir-Gleichung (4.4) unter Berücksichtigung der Austrittsarbeitsänderung durch Chloradsorption (vgl. Figur 5.2) gewonnen. Die Werte für SrCl₂ wurden gemäß Gl.(5.30) berechnet.

den Geraden bei höheren Temperaturen ab. Dies führen wir auf die bei tieferen Temperaturen einsetzende Desorption von SrCl_2 -Molekülen zurück¹⁾.

Wird die Bilanz für die Sr-Atome geschrieben als

$$j_{\text{Sr}}^{\text{oo}} = j_{\text{Sr}} + j_{\text{SrCl}} + \Delta j_{\text{Sr}} \quad (5.29)$$

und die Differenz Δj_{Sr} zwischen der Aufdampfstromdichte $j_{\text{Sr}}^{\text{oo}}$ und den mittels positiver Oberflächenionisation nachgewiesenen Desorptionsstromdichten j_{Sr} und j_{SrCl} der Desorption von SrCl_2 -Molekülen zugeschrieben, so läßt sich der Anteil des Desorptionsstroms von SrCl_2 -Molekülen an der Desorption der aufgedampften Sr-Atome im stationären Zustand berechnen durch:

$$j_{\text{SrCl}_2}/j_{\text{Sr}}^{\text{oo}} = 1 - (\beta_{\text{Sr}}^+/\alpha_{\text{Sr}}^+ + \beta_{\text{SrCl}}^+/\alpha_{\text{SrCl}}^+) \quad (5.30)$$

Die Größen $j_{\text{Sr}}/j_{\text{Sr}}^{\text{oo}}$, $j_{\text{SrCl}}/j_{\text{Sr}}^{\text{oo}}$ und $j_{\text{SrCl}_2}/j_{\text{Sr}}^{\text{oo}}$ sind in Figur 5.9 für drei verschiedene Chlorpartialdrücke aufgetragen. Während bei Temperaturen $T > 1650$ K Strontium fast ausschließlich in atomarer Form desorbiert, und bei Temperaturen $T < 1400$ K die Desorption von SrCl_2 -Molekülen überwiegt, spielt die Desorption von SrCl -Molekülen nur in dem Übergangsgebiet zwischen 1400 K und 1650 K in der Bilanz von Gl.(5.29) eine Rolle.

Das für die Beantwortung der Frage, ob die Reaktion $\text{Sr} + \text{SrCl} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2$ auf der Oberfläche im chemischen Gleichgewicht abläuft oder nicht, wichtige Verhältnis

¹⁾ Die Desorption neutraler SrCl_2 -Moleküle konnte mittels Nachionisation durch Elektronenstoß nachgewiesen werden; allerdings war die Ionenausbeute der verwendeten Elektronenstoßionenquelle im magnetischen Massenspektrometer (vgl. Fußnote auf S.31) zu gering, um quantitative Aussagen über den SrCl_2 -Desorptionsstrom zu erlauben.

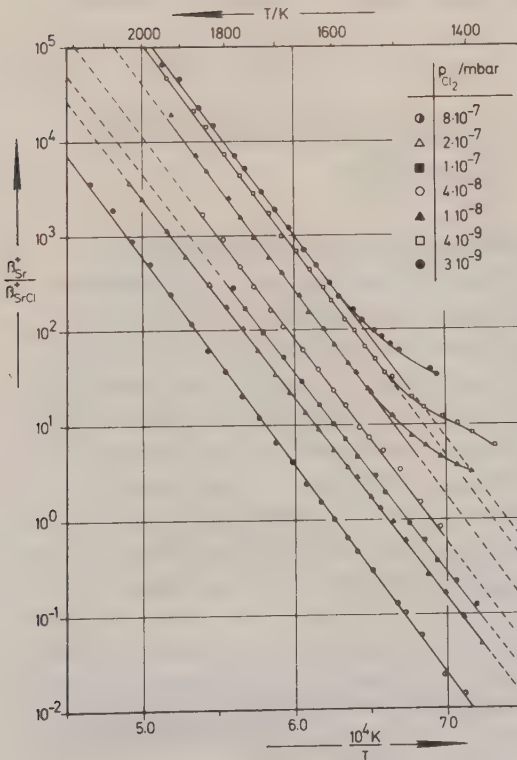
$\beta_{\text{Sr}}^+/\beta_{\text{SrCl}}^+$ ist in Figur 5.10 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen, und zwar mit dem Chlorpartialdruck als Parameter. Das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten läßt sich durch eine Funktion der Form

$$\beta_{\text{Sr}}^+/\beta_{\text{SrCl}}^+ = (\gamma/j_{\text{Cl}_2}^{\text{oo}}) \exp(-\epsilon/kT) \quad (5.31)$$

beschreiben. Die empirischen Konstanten und erweisen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als unabhängig vom eingestellten Chlordruck. Aus den Messungen ergeben sich:

$$\gamma_{\text{SrCl}} = 5 \cdot 10^{(27 \pm 0.2)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (5.32)$$

$$\epsilon_{\text{SrCl}} = (4.23 \pm 0.04) \text{ eV} \quad (5.33)$$



Figur 5.10:

Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der in Figur 5.6 bzw. 5.8 dargestellten Ionisierungskoeffizienten $\beta_{\text{Sr}}^+/\beta_{\text{SrCl}}^+$ von Sr und SrCl für verschiedene Chlorpartialdrücke p_{Cl_2} .

Die in Figur 5.10 dargestellten Meßergebnisse gehorchen demnach einer Beziehung der Form von Gl.(5.25), dem Massenwirkungsgesetz.¹⁾ Daraus aber auf Vorliegen chemischen Gleichgewichts zu schließen und zu folgern, den Konstanten γ_{SrCl} und ϵ_{SrCl} komme die physikalische Bedeutung der entsprechenden Konstanten von Gl.(5.25) zu, ist zu diesem Zeitpunkt verfrüht. Denn in Abschnitt 2.3.1 wurde ein Fall extremer Störung des chemischen Gleichgewichts diskutiert, in dem das Verhältnis der Desorptionsstromdichten das gleiche funktionale Verhalten zeigte wie bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Um die Bedeutung der Konstanten zu klären, sind - dem Vorschlag in Abschnitt 2.3.3 folgend - mit den hier vorgestellten Meßergebnissen solche zu vergleichen, welche bei Aufdampfen von SrCl_2 -Molekülen gewonnen werden. Dies wird in Abschnitt 5.2.2.1 erfolgen.

5.2.1.2 Meßergebnisse bei getrenntem Aufdampfen von Calcium und Chlor

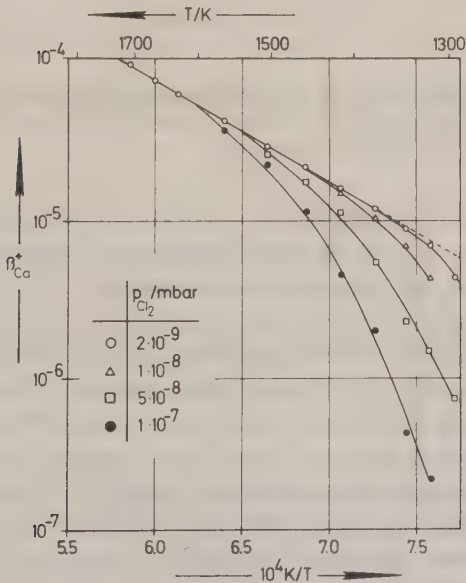
Wird anstelle von Strontium Calcium in einer Chloratmosphäre auf den Adsorber aufgedampft, so ergeben sich, wie wegen der engen chemischen Verwandtschaft der beiden Erdalkalimetalle zu erwarten ist, qualitativ die gleichen Ergebnisse wie im vorhergehenden Abschnitt. Die deutlichsten Unterschiede zwischen den beiden Reaktionssystemen bestehen in den Absolutwerten der Ionisierungskoeffizienten, was jedoch fast ausschließlich durch die unterschiedlichen Ionisierungsenergien von Sr (5.69 eV) bzw. SrCl (5.7 eV) und Ca (6.11 eV) bzw. CaCl (6.05 eV) verursacht wird²⁾.

1) Die Abweichungen von den Geraden bei den kleinen Chlอร์ดrücken und niedrigen Temperaturen sind dadurch zu verstehen, daß dort die Voraussetzung $j_{\text{Cl}} \approx 2j_{\text{Cl}_2}$ nicht mehr erfüllt ist.

2) Zu den Ionisierungsenergien der Chloride MCl vgl. Anhang A3, wo die Ergebnisse einer separaten Messung dieser Größen vorgestellt werden.

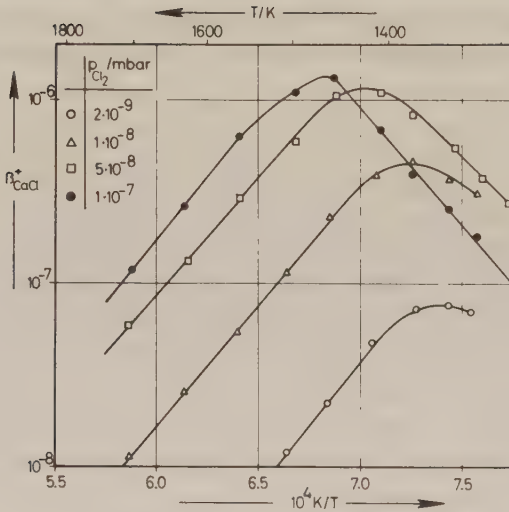
In ähnlicher Weise wie beim Strontium (vgl. Figur 5.6) weichen die in Figur 5.11 dargestellten β_{Ca}^+ -Werte bei Temperaturen $T < 1600$ K von der Langmuir-Geraden ab, wenn die Oberfläche teilweise mit Chlor bedeckt ist.

In Figur 5.12 ist der Ionisierungskoeffizient β_{CaCl}^+ gegen $1/T$ aufgetragen. Wie im Falle von SrCl (vgl. Figur 5.8) steigt β_{CaCl}^+ mit fallender Temperatur recht kräftig an, um bei etwa 1500 K (bei einem Chlordruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar) ein Maximum zu durchlaufen; mit abnehmendem Chlordruck verschiebt sich der gesamte Verlauf der β_{CaCl}^+ -Kurve zu tieferen Temperaturen hin.



Figur 5.11:

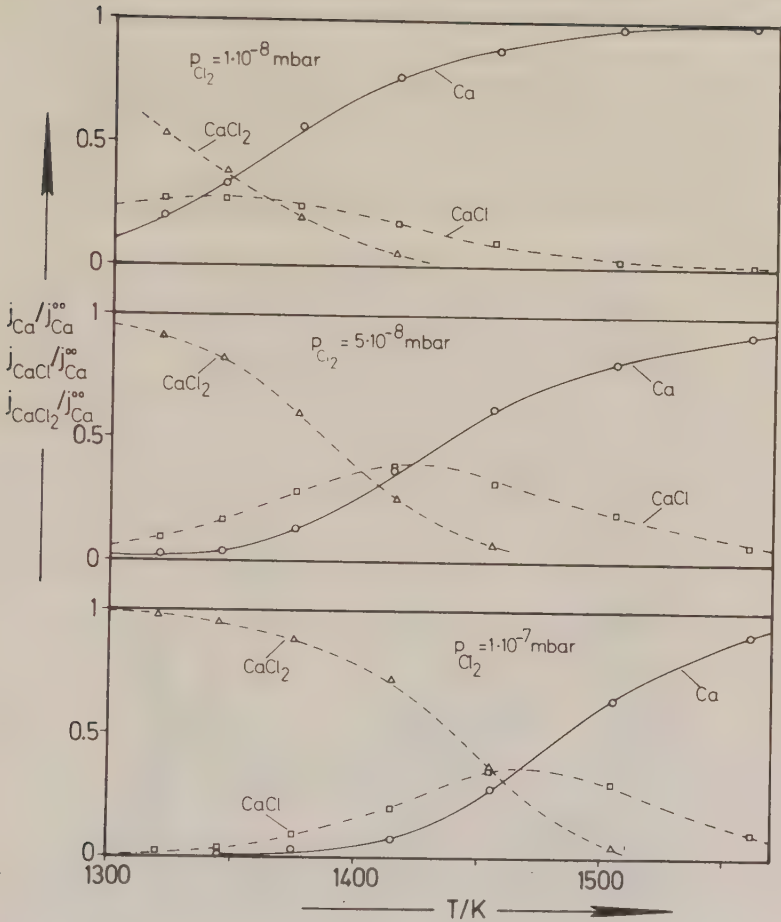
Temperaturabhängigkeit des Ionisierungskoeffizienten β_{Ca}^+ an Wolfram im stationären Zustand für verschiedene Chlorpartialdrücke p_{Cl_2} .



Figur 5.12:

Temperaturabhängigkeit des Ionisierungskoeffizienten R_{CaCl}^+ von CaCl an Wolfram im stationären Zustand für verschiedene Chlordrücke p_{Cl_2} .

Wird wieder der Fehlbetrag in der Bilanz der Ca-Atome entsprechend Gl.(5.29) ausschließlich der Desorption von $CaCl_2$ -Molekülen zugeschrieben, so wird für die Anteile der verschiedenen Desorptionsströme das in Figur 5.13 dargestellte Ergebnis erhalten. Während bei hohen Temperaturen $T > 1650$ K die Desorption fast ausschließlich in atomarer Form erfolgt, wächst mit abnehmender Temperatur zunächst der Anteil von CaCl, welcher jedoch mit weiter abnehmender Temperatur ebenso wie der von atomarem Calcium zugunsten einer zunehmenden $CaCl_2$ -Desorption wieder abnimmt. Das Maximum des CaCl-Anteils, welches wie beim SrCl ziemlich unabhängig vom Chlordruck etwa 0.2 ... 0.4 beträgt,



Figur 5.13:

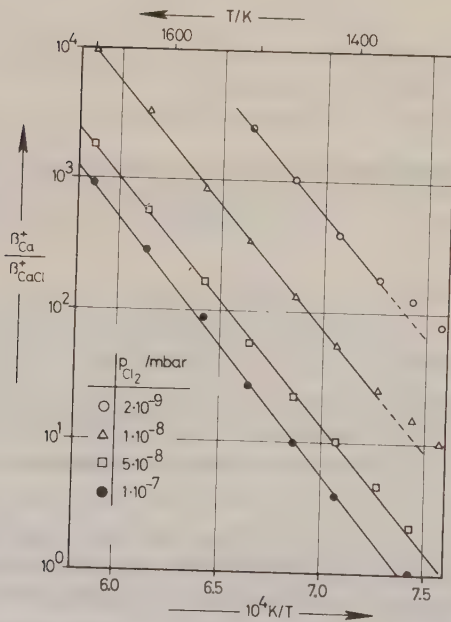
Anteile der Komponenten Ca , $CaCl$ und $CaCl_2$ am gesamten, Calcium enthaltenden Desorptionsstrom im stationären Zustand als Funktion der Temperatur für drei verschiedene Chlorpartialdrücke. $j_{Ca}^{\infty} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Werte für Ca bzw. $CaCl$ wurden aus den Messungen von Figur 5.11 bzw. 5.12 mit Hilfe der Langmuir-Gleichung (4.4) unter Berücksichtigung der Austritts-arbeitsänderung infolge Chloradsorption (vgl. Figur 5.2) gewonnen. Die Werte für $CaCl_2$ wurden gemäß Gl. (5.30) berechnet.

wird bei gleichem Chlordruck bei um 50 K tieferen Temperaturen erreicht als im Falle von SrCl .

In Figur 5.14 ist das Verhältnis $\beta_{\text{Ca}}^+/\beta_{\text{CaCl}}^+$ logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Seine Temperaturabhängigkeit läßt sich wie im Falle von Strontium durch die in Gl.(5.31) angegebene Funktion beschreiben, wobei die Konstanten die vom Chlordruck unabhängigen Werte besitzen:

$$\gamma_{\text{CaCl}} = 6 \cdot 10^{(27 \pm 0.5)} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \quad (5.34)$$

$$\epsilon_{\text{CaCl}} = (3.9 \pm 0.1) \text{ eV} \quad (5.35)$$



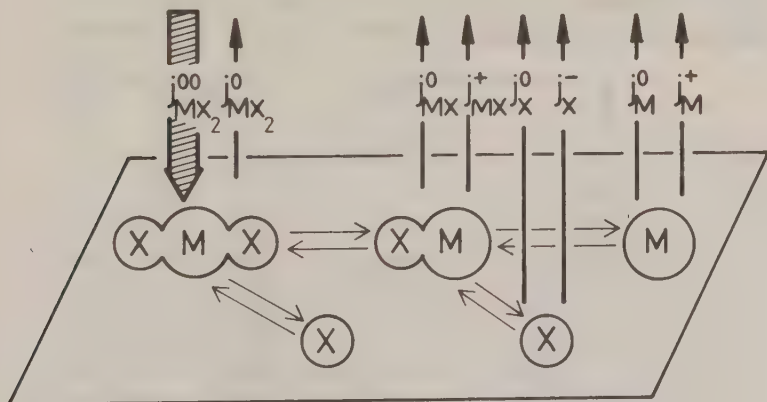
Figur 5.14

Temperaturabhängig des Verhältnisses der in Figur 5.11 bzw. 5.12 dargestellten Ionisierungskoeffizienten $\beta_{\text{Ca}}^+/\beta_{\text{CaCl}}^+$ von Ca und CaCl für verschiedene Chlorpartialdrücke.

Die Frage nach dem chemischen Gleichgewicht kann wie beim Strontium allein anhand dieser Ergebnisse nicht beantwortet werden. Eine Klärung bringt erst der Vergleich mit Meßergebnissen in Abschnitt 5.2.2.2, gewonnen durch Aufdampfen von CaCl_2 -Molekülen.

5.2.2 Aufdampfen von Molekülen MCl_2 auf Wolfram

Die hier beschriebenen Experimente unterscheiden sich von den in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten dadurch, daß mit Hilfe des Verdampferofens ein Molekularstrahl, bestehend aus MCl_2 -Molekülen, auf den Adsorber mit einer Teilchenstromdichte $j_{\text{MCl}_2}^{\text{oo}}$ gerichtet wird. Figur 5.15 veranschaulicht die hierbei vorliegenden Verhältnisse. Zumindest was die qualitative Zusammensetzung des beobachteten Desorptionsstroms angeht, treten keine Unterschiede zum Fall des getrennten Aufdampfens auf.



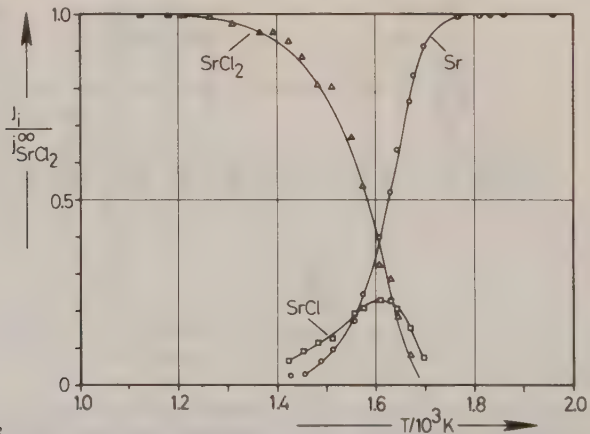
Figur 5.15

Aufdampfen von Erdalkalichlorid-Molekülen MX_2 mit der Aufdampfstromdichte $j_{\text{MX}_2}^{\text{oo}}$ (schraffierter Pfeil). Beobachtet werden $j_{\text{MX}_2}^{\text{o}}$ neutrale Desorptionsstromdichten j_{M}^{o} , j_{X}^{o} , j_{MX}^{o} und $j_{\text{MX}_2}^{\text{o}}$ sowie Ionendesorptionsstromdichten j_{M}^+ , j_{MX}^+ und j_{X}^+ . Angedeutet sind die Reaktionsschritte zur Bildung von MX^- und MX_2^- -Molekülen bzw. zu deren Zerfall an der Oberfläche.

5.2.2.1 Aufdampfen von SrCl_2 -Molekülen

Die bei Aufdampfen von SrCl_2 -Molekülen desorbierenden Reaktionsprodukte wurden mittels nachfolgender Elektronenstoßionisation nachgewiesen. Durch geeignete Wahl der Potentiale an den Ionenquellenlinsen wurde verhindert, daß thermische Elektronen vom Adsorber emittiert wurden, und daß durch positive Oberflächenionisation erzeugte Ionen in das Massenspektrometer gelangen konnten.

Die Temperaturabhängigkeit der durch Elektronenstoß nachgewiesenen Desorptionsprodukte, welche Strontium enthalten, ist in Figur 5.16 dargestellt. Bei Temperaturen $T < 1300$ K konnte nur ein nahezu konstanter SrCl_2 -Strom nachgewiesen werden, der jedoch zu höheren Temperaturen hin zugunsten der Desorption von Sr-Atomen bzw. SrCl -Molekülen abnahm und bei Temperaturen $T > 1650$ K nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Während der Sr-Desorptionsstrom im stationären Zustand bei Temperaturen $T > 1700$ K einen konstanten



Figur 5.16:

Anteile der Komponenten Sr, SrCl und SrCl_2 am gesamten, Strontium enthaltenden Desorptionsstrom im stationären Zustand als Funktion der Temperatur. $j_{\text{SrCl}_2}^{\infty} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nachweis durch Elektronenstoßionisation.

Wert erreicht, durchläuft der SrCl_2 -Desorptionsstrom bei $T \approx 1600$ K ein Maximum und fällt zu höheren Temperaturen hin rasch wieder unter die Nachweisgrenze¹⁾. Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Desorptionsströme gleicht also zumindest qualitativ dem in Figur 5.9 gezeigten Verlauf der Desorptionsströme bei getrenntem Aufdampfen.

Aus der Temperaturabhängigkeit des im stationären Zustand gemessenen SrCl_2 -Stroms läßt sich auf einfache Weise eine interessante untere Grenze für den Haftkoeffizienten H_{SrCl_2} von SrCl_2 -Molekülen auf einer frisch gereinigten Wolframoberfläche ermitteln. Trivialerweise gilt für die von der Oberfläche herkommende Stromdichte J_{SrCl_2} von SrCl_2 -Molekülen²⁾ unabhängig von der Adsorbertemperatur:

$$J_{\text{SrCl}_2} \leq j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}} \quad (5.36)$$

Genauso trivial ist die Abschätzung dieser Stromdichte nach unten durch die Stromdichte $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{refl}} = (1 - H_{\text{SrCl}_2}) j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ der reflektierten SrCl_2 -Moleküle.

Für alle Temperaturen T gilt:

$$J(T)_{\text{SrCl}_2} \geq j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}} (1 - H(T)_{\text{SrCl}_2}) \quad (5.37)$$

1) Um zu vermeiden, daß durch Elektronenstoß ionisierte Zerschlagungsprodukte von SrCl_2 bzw. SrCl entstanden wurden zum Nachweis von Sr^2 bzw. SrCl Elektronen mit einer kinetischen Energie von nur 9.5 eV verwendet. Dadurch wurde die gegenüber der positiven Oberflächenionisation kleine Nachweispfeindlichkeit bei Elektronenstoßionisation weiter verringert.

2) Der nach Elektronenstoßionisation gemessene Ionenstrom i_{SrCl_2} ist proportional zum Gesamtstrom der von der SrCl_2 Oberfläche kommenden SrCl_2 -Moleküle, gleichgültig ob die Moleküle reflektiert wurden oder ob sie nach thermischem Ausgleich mit der Oberfläche (Adsorption) wieder desorbiert sind.

Mit den bei beliebigen Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen Stromdichten J_{SrCl_2} läßt sich nach Gln.(5.36, 5.37) H_{SrCl_2} nach unten abschätzen durch:

$$H_{\text{SrCl}_2}(T_1) \geq 1 - \frac{J_{\text{SrCl}_2}(T_1)}{J_{\text{SrCl}_2}(T_2)} \quad (5.38a)$$

Wählt man speziell $T_2 = 1200$ K und $T_1 > 1650$ K, so folgt aus den Messungen (vgl. Figur 5.16) für den Haftkoeffizienten bei Temperaturen oberhalb 1650 K:

$$H_{\text{SrCl}_2} > 0.95 \quad (5.38b)$$

Die Adsorption von SrCl_2 -Molekülen erweist sich demnach als nicht aktiviert (vgl. Abschnitt 2.1.1), so daß wir für alle Temperaturen $H_{\text{SrCl}_2} = 1$ und damit $J_{\text{SrCl}_2} = j_{\text{SrCl}_2}$ setzen können¹⁾. (5.39)

Die in Figur 5.16 aufgetragenen Anteile $j_{\text{Sr}}/j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ bzw. $j_{\text{SrCl}_2}/j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ der Desorptionsprodukte Sr bzw. SrCl_2 am gesamten Desorptionsstrom im stationären Zustand wurden dadurch kalibriert, daß

$$j_{\text{Sr}}(T_1) = j_{\text{SrCl}_2}(T_2) = j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}} \quad (5.40)$$

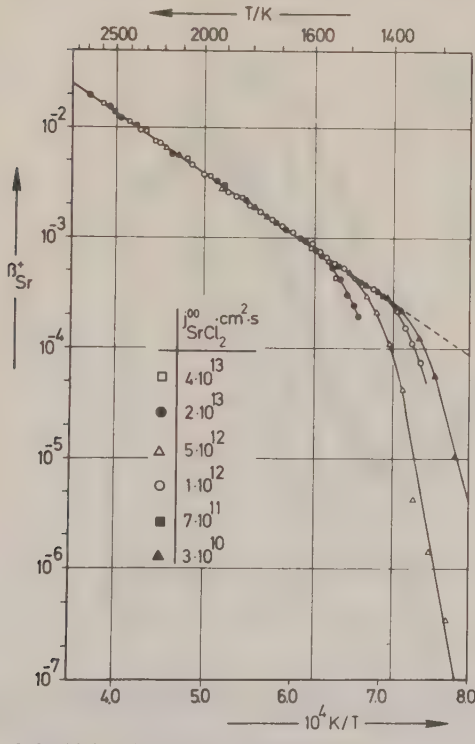
für Temperaturen $T_1 > 1700$ K bzw. $T_2 < 1200$ K gesetzt wurde. Der Anteil der SrCl-Desorption an der Gesamt-desorption wurde absolut durch die Bilanz bestimmt:

$$j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}} = j_{\text{Sr}} + j_{\text{SrCl}} + j_{\text{SrCl}_2} \quad (5.41)$$

welche in guter Näherung erfüllt ist, weil alle in Frage kommenden Ionisierungsgrade $\alpha_i \ll 1$ sind, und andere Strontium enthaltende Desorptionsprodukte nicht beobachtet wurden.

¹⁾ Mit Hilfe eines gepulsten Molekularstrahls wird in Abschnitt 5.3 unabhängig hiervon gefunden, daß $H_{\text{SrCl}_2} = 0.99 \pm 0.01$ im Temperaturintervall zwischen 1100 K und 1500 K ist, und zwar unabhängig vom Winkel zwischen der Oberflächennormalen des Adsorbers und dem Molekularstrahl bzw. der optischen Achse des Massenspektrometers.

Für den quantitativen Vergleich mit den Ergebnissen bei getrenntem Aufdampfen (vgl. Abschnitt 5.2.1.1) werden die Ionendesorptionsströme benutzt. In Figur 5.17 ist analog zu Figur 5.6 die gemessene Temperaturabhängigkeit des Ionisierungskoeffizienten β_{Sr}^+ für einige Aufdampfstromdichten $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ dargestellt.¹⁾ Bei Temperaturen $T > 1600$ K liegen die β_{Sr}^+ -Werte auf der für Strontium charakteristischen Langmuir-Geraden, weichen jedoch zu tieferen Temperaturen hin deutlich davon ab. Diese Abweichungen sind umso größer, je höher die Aufdampfstromdichte und je tiefer die Adsorbertemperatur eingestellt sind.



Figur 5.17:

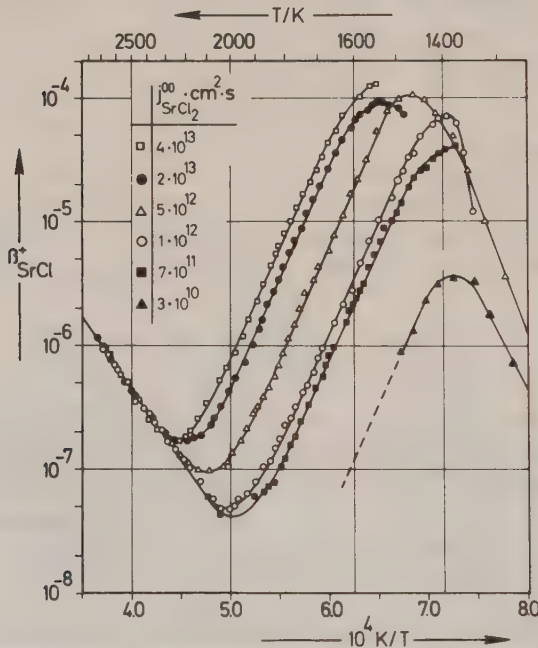
Ionisierungskoeffizient β_{Sr}^+ von Sr an W im stationären Zustand als Funktion der Temperatur für einige Aufdampfstromdichten $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$.

1) Bei dieser Aufdampfart wird β_{Sr}^+ definiert durch:

$$\beta_{\text{Sr}}^+ = j_{\text{Sr}}^+ / j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}} \quad (5.42a)$$

Da die Austrittsarbeitsänderungen durch Adsorption der Reaktionspartner - nachgewiesen mittels Messung des thermischen Elektronenemissionsstroms - auch bei tiefen Temperaturen und den größten verwendeten Aufdampfstromdichten nur wenige Hundertstel Elektronenvolt betragen, sind diese Abweichungen fast vollständig auf die in Figur 5.16 dargestellte Desorption der Moleküle SrCl und SrCl_2 zurückzuführen.

Figur 5.18 zeigt die Temperaturabhängigkeit von β_{SrCl}^+ .¹⁾ Für $T < 2000$ K verlaufen die β_{SrCl}^+ -Kurven so, wie nach



Figur 5.18:

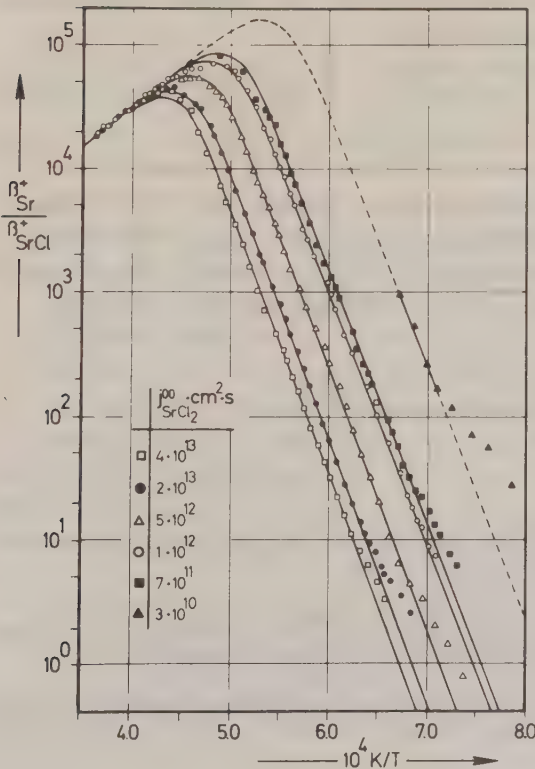
Temperaturabhängigkeit des Ionisierungskoeffizienten β_{SrCl}^+ von SrCl an W im stationären Zustand. Parameter: $j_{\text{SrCl}_2}^{00}$

- 1) Zweckmäßigerweise wird der Ionendesorptionsstrom von SrCl auch in diesem Aufdampffall auf das Strontiumangebot bezogen, d.h.

$$\beta_{\text{SrCl}}^+ = j_{\text{SrCl}}^+ / j_{\text{SrCl}_2}^{00} \quad (5.42b)$$

Figur 5.16 zu erwarten ist, und gleichen denen bei getrenntem Aufdampfen (vgl. Figur 5.8). Während jedoch bei getrenntem Aufdampfen der SrCl -Ionenstrom zu sehr hohen Temperaturen hin für uns nicht mehr nachweisbar war, durchläuft er hier - bei Aufdampfen von SrCl_2 -Molekülen - ein Minimum und wächst mit steigender Temperatur wieder recht kräftig an. Die β_{SrCl}^+ -Kurven für die unterschiedlichen Aufdampfstromdichten münden dabei in eine gemeinsame Gerade.

Das im Zusammenhang mit der Frage nach dem chemischen Gleichgewicht interessierende Verhältnis $\beta_{\text{Sr}}^+/\beta_{\text{SrCl}}^+$ ist in Figur 5.19 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen.



Figur 5.19:

Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der in Figur 5.17 bzw. 5.18 dargestellten Ionisierungskoeffizienten $\beta_{\text{Sr}}^+/\beta_{\text{SrCl}}^+$ von Sr bzw. SrCl an W für einige Aufdampfstromdichten $j_{\text{SrCl}_2}^{00}$.

Die Schar der parallelen Geraden mit negativer Steigung bei Temperaturen $T < 2000$ K, deren gegenseitige Verschiebung wie in Figur 5.10 von Abschnitt 5.2.1.1 nur durch das unterschiedliche Chlorangebot - hier in Form von SrCl_2 -Molekülen - bestimmt ist, mündet bei hohen Temperaturen in eine gemeinsame Gerade mit positiver Steigung. Bei diesen hohen Temperaturen ist also das Verhältnis $\beta_{\text{Sr}}^+/\beta_{\text{SrCl}}^+$ unabhängig von der Aufdampfstromdichte $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$.

Die Parallelenschar läßt sich beschreiben durch¹⁾:

$$\beta_{\text{Sr}}^+/\beta_{\text{SrCl}}^+ = ({}^1\gamma_{\text{SrCl}}/j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}) \cdot \exp(-{}^1\epsilon_{\text{SrCl}}/kT) \quad (5.43)$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit erweisen sich ${}^1\gamma_{\text{SrCl}}$ und ${}^1\epsilon_{\text{SrCl}}$ als unabhängig von der Aufdampfstromdichte. Ihre Mittelwerte betragen:

$${}^1\gamma_{\text{SrCl}} = 4.5 \cdot 10^{(27 \pm 0.2)} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \quad (5.44)$$

$${}^1\epsilon_{\text{SrCl}} = (4.16 \pm 0.05) \text{ eV} \quad (5.45)$$

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Werte der empirischen Konstanten ${}^1\gamma_{\text{SrCl}}$ bzw. ${}^1\epsilon_{\text{SrCl}}$ mit denen der Konstanten γ_{SrCl} bzw. ϵ_{SrCl} , welche bei getrenntem Aufdampfen gefunden wurden (vgl. Gl.n.(5.32,5.33)).

Nach den Überlegungen anhand der Bilanzgleichungssysteme in Abschnitt 2.3 können wir daher schließen, daß im Temperaturintervall²⁾ zwischen 1600 K und 2000 K die Reaktion $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ auf der Wolframoberfläche im chemischen Gleichgewicht abläuft. Die Konstanten γ_{SrCl} und ϵ_{SrCl} können wir deswegen mit den entsprechenden Konstanten des Massenwirkungsgesetzes

1) Die Abweichungen bei tieferen Temperaturen sind darauf zurückzuführen, daß der Cl-Desorptionsstrom dort nicht mehr temperaturunabhängig ist.

2) Die Grenzen des Intervalls hängen von der Aufdampfstromdichte ab und werden hier nur zur Orientierung angegeben.

Gl.(5.25) identifizieren. Stellen wir die unterschiedlichen Ionisierungsgrade von Sr und SrCl in Rechnung (vgl. Anhang A3), so erhalten wir nach Mittelung über alle Einzelmessungen:

$$K_{O, SrCl}^G = 2 \cdot 10^{(27 \pm 0.5)} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (5.46)$$

$$D_{SrCl}^G = (4.20 \pm 0.15) \text{ eV} \quad (5.47)$$

Bei der Bestimmung der Dissoziationsenergie D_{SrCl}^G von SrCl-Molekülen setzen wir voraus, daß für Cl-Atome und SrCl-Moleküle die Aktivierungsenergien $E_i^{\text{ads}} = 0$ sind¹⁾.

Bei Temperaturen $T > 2000 \text{ K} \dots 2300 \text{ K}$ und Aufdampfen von SrCl_2 ist das chemische Gleichgewicht der Reaktion $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ an der Oberfläche offensichtlich erheblich gestört; denn das Massenwirkungsgesetz Gl.(5.25) schreibt eine lineare Extrapolation der Geraden bei tieferen Temperaturen vor. Die gemessenen $\beta_{Sr}^+ / \beta_{SrCl}^+$ -Werte betragen im Extremfall nur noch 10^{-4} der bei chemischem Gleichgewicht zu erwartenden Werte, so daß bei Temperaturen $T > 2400 \text{ K}$ der Grenzfall $S_2 \approx -1$ realisiert ist, welcher in Abschnitt 2.3.2 diskutiert wurde. Die dort hergeleitete Gl.(2.44) ergibt zusammen mit Gl.(5.24):

$$\left. \beta_{Sr}^+ / \beta_{SrCl}^+ \right| \approx (K_{SrCl}^{\text{diss}} / P_{SrCl}) \cdot (\alpha_{Sr}^+ / \alpha_{SrCl}^+) \quad (5.48)$$

$$S_2 \approx -1$$

1) Während der Nachweis dafür, daß die Adsorption von $\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cl}_2, \text{SrCl}_2$ und CaCl_2 nicht aktiviert verläuft, relativ einfach zu erbringen war (vgl. Abschnitte 5.1, 5.2.2 und 5.3), war es uns nicht möglich, die Aktivierungsenergien E_i^{ads} von Cl-Atomen und SrCl- bzw. CaCl -Molekülen zu bestimmen. Eine Möglichkeit dazu besteht darin, die Geschwindigkeitsverteilung der Desorptionsprodukte etwa mit einem Flugzeit-massenspektrometer zu messen.

Unter Berücksichtigung der Gln.(2.9a) und (2.11) für die Ratenkonstanten und der unterschiedlichen Ionisierungsgrade von Sr und SrCl erhalten wir aus der von der Aufdampfstromdichte $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ unabhängigen Geraden in Figur 5.19:

$$k_{\text{o},\text{SrCl}}^{\text{diss}} / P_{\text{o},\text{SrCl}} = 5 \cdot 10^{(0 \pm 0.6)} \quad (5.49)$$

$$\tilde{E}_{\text{SrCl}}^{\text{des}} - \tilde{D}_{\text{SrCl}}^{\text{S}} = (1.4 \pm 0.2) \text{ eV} \quad (5.50)$$

Die Dissoziation von SrCl-Molekülen auf der Oberfläche ist also aus energetischen Gründen deutlich gegenüber der Desorption von SrCl-Molekülen favorisiert. Dies ist ein Grund dafür, daß sich die Desorption der Moleküle erst bei den sehr hohen Temperaturen störend auf das chemische Gleichgewicht auswirkt.

Mit den Ergebnissen von Gl.(5.49) bzw. (5.50), gewonnen durch Aufdampfen von SrCl₂-Molekülen, läßt sich abschätzen, unter welchen Bedingungen sich die Desorption von SrCl-Molekülen, die nach Gl.(2.30) neben der Desorption von SrCl₂-Molekülen die Störung S_1 des chemischen Gleichgewichts bewirkt, deutlich das Gleichgewicht der Reaktion $\text{Sr} + \text{SrCl}$ bei getrenntem Aufdampfen stört. Für den Fall, daß $j_{\text{SrCl}} \gg j_{\text{SrCl}_2}$ ist,

gilt nach den Gln.(2.30, 2.6, 2.10):

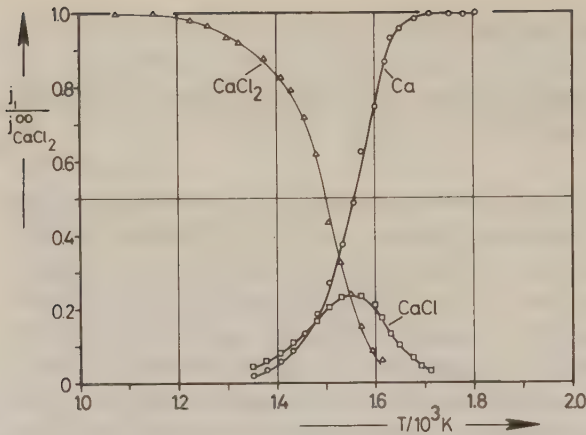
$$S_1 \approx P_{\text{SrCl}}/k_{\text{SrCl}}^{\text{diss}} = (P_{\text{o,SrCl}}/k_{\text{o,SrCl}}^{\text{diss}}) \exp(-(\tilde{E}_{\text{SrCl}}^{\text{des}} - \tilde{I}_{\text{SrCl}}^{\text{S}})/kT) \quad (5.54)$$

Wegen Gl.(5.53) wächst daher S_1 mit steigender Temperatur, erreicht jedoch selbst im Grenzfall $1/T = 0$ höchstens, d.h. unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen in Gln.(5.52, 5.53) den Wert $S_1 = 0.8$. Das Verhältnis der Desorptionsströme unterscheidet sich nach Gl.(2.31) selbst in diesem Extremfall nicht einmal um einen Faktor 2 von dem bei exaktem chemischen Gleichgewicht zu erwartendem Wert; bei der Schmelztemperatur von Wolfram beträgt die Abweichung höchstens 2 Prozent. Aufgrund dieser Abschätzungen ist es nicht erstaunlich, daß wir bei getrenntem Aufdampfen keine Störungen des chemischen Gleichgewichts durch Desorption von SrCl-Molekülen beobachten konnten - im Gegensatz zum Fall des Aufdampfens von SrCl₂-Molekülen.

5.2.2.2 Aufdampfen von Molekülen CaCl₂

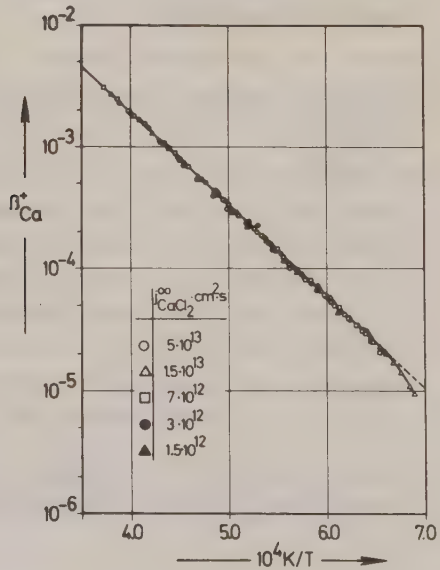
Wie bereits bei getrenntem Aufdampfen im Abschnitt 5.2.1 treten auch bei der hier angewandten Aufdampfart keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Erdalkalien Strontium und Calcium auf. Wir werden daher die mit einem CaCl₂-Aufdampfstrom erhaltenen Meßergebnisse ohne weiteren Kommentar durch die Abbildungen in den Figuren 5.20, ..., 5.23 vorstellen, welche den Figuren 5.16, ..., 5.19 bei Aufdampfen von SrCl₂ entsprechen.

Als quantitative Ergebnisse sind analog zu den Gln. (5.49, 5.50, 5.52, 5.53) festzuhalten:



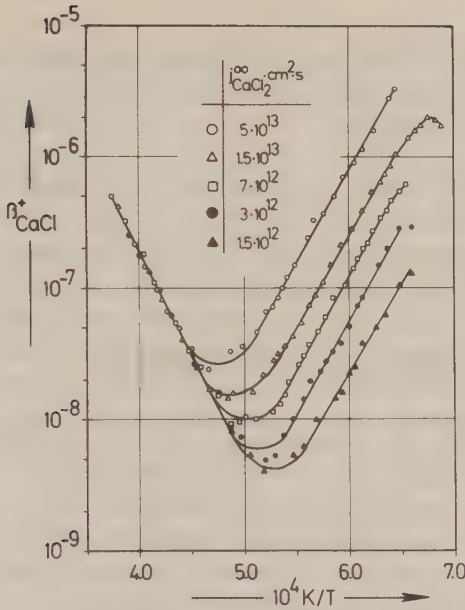
Figur 5.20:

Anteile der Komponenten Ca, CaCl und CaCl₂ am gesamten, Calcium enthaltenden Desorptionsstrom im stationären Zustand bei Aufdampfen von CaCl₂ als Funktion der Adsorbertemperatur. $j_{CaCl_2}^{\infty} = 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nachweis aller Komponenten durch Elektronenstoßionisation.



Figur 5.21:

Ionisierungskoeffizient n_{Ca}^* von Ca an W im stationären Zustand als Funktion der Temperatur für einige Aufdampfstromdichten $j_{CaCl_2}^{\infty}$.

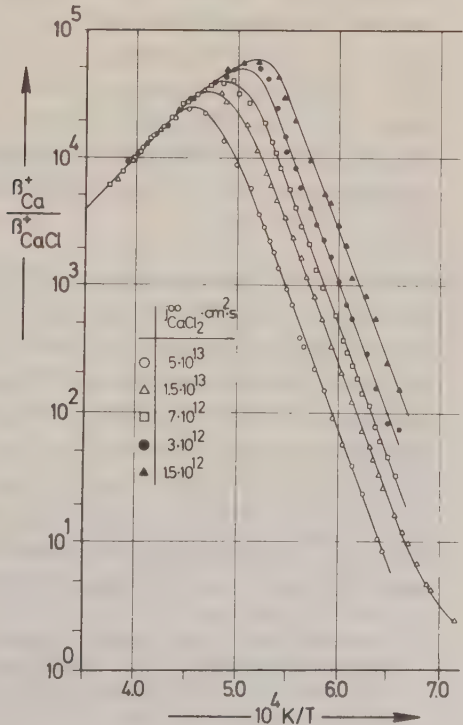


Figur 5.22:

Temperaturabhängigkeit des Ionisierungskoeffizienten β_{CaCl}^* von CaCl an W im stationären Zustand für einige Aufdampfstromdichten $j_{CaCl_2}^{80}$.

Figur 5.23:

Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der in Figur 5.21 bzw. 5.22 dargestellten Ionisierungskoeffizienten $\beta_{Ca}^*/\beta_{CaCl}^*$ von Ca bzw. CaCl an W für einige Aufdampfstromdichten $j_{CaCl_2}^{80}$.



$$K_{O, CaCl}^G = 4 \cdot 10^{(27 \pm 0.5)} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (5.55)$$

$$D_{CaCl}^G = (3.9 \pm 0.15) \text{ eV} \quad (5.56)$$

$$k_{O, CaCl}^{\text{diss}} / P_{O, CaCl} = 1 \cdot 10^{(0 \pm 0.6)} \quad (5.57)$$

$$\tilde{E}_{CaCl}^{\text{des}} - \tilde{D}_{CaCl}^S = (1.6 \pm 0.2) \text{ eV} \quad (5.58)$$

5.23 Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren

Als einzige Untersuchung der Reaktionen von Erdalkalien mit Chlor an einer heißen Metalloberfläche ist uns die Arbeit von Loginov und Mittsev /20/ bekannt, die SrCl_2 auf eine polykristalline Wolframoberfläche aufdampften und sowohl die positiv ionisiert als auch die neutral desorbierenden Reaktionsprodukte untersuchten. Für den Haftkoeffizienten H_{SrCl_2} fanden die Autoren $H_{\text{SrCl}_2} = 1$. Voraussetzend, daß die Reaktion $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ im 10^2 Temperaturintervall von 1400 K bis 1900 K an der Oberfläche im chemischen Gleichgewicht abläuft¹⁾, bestimmten sie über das Massenwirkungsgesetz die Dissoziationsenergie von SrCl -Molekülen im Gasraum zu $D_{\text{SrCl}}^G = 4.35 \text{ eV}$.

Ryabova und Gurvich /69/ teilen $D_{\text{SrCl}}^G = (4.25 \pm 0.3) \text{ eV}$ und $D_{\text{CaCl}}^G = (4.4 \pm 0.3) \text{ eV}$ mit. Diese Werte wurden aus flammenspektroskopischen Untersuchungen gewonnen.

Aus massenspektrometrischen Untersuchungen von Gasphasenreaktionen ermittelte Hildenbrand /70/ - chemisches Gleichgewicht im Gasraum voraussetzend -

$D_{\text{SrCl}}^G = (4.16 \pm 0.13) \text{ eV}$ und $D_{\text{CaCl}}^G = (4.08 \pm 0.13) \text{ eV}$.

In /70/ bzw. /71/ sind auch theoretische Ansätze gegeben, mit deren Hilfe die Dissoziationsenergien bestimmt werden können. Die berechneten Werte sind dabei in sehr

1) Unsere Untersuchungen ergaben, daß diese Voraussetzung erfüllt ist. Vorauszusetzen ist auch, daß die Adsorptionsprozesse der Reaktionspartner nicht aktiviert sind (vgl. Gl.(2.32)).

guter Übereinstimmung mit den von Hildenbrand gemessenen Werten und den Meßergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Über den Verlauf von β_{SrCl}^+ bei Temperaturen $T > 1900$ K machen Loginov und Mittsev keine Angaben; sie beobachteten also nicht den interessanten Sachverhalt, daß der Strom desorbierender SrCl-Moleküle zu hohen Temperaturen hin stark anwächst (vgl. Figur 5.18). Dadurch fehlt uns eine Vergleichsmöglichkeit für unsere Meßergebnisse im Fall der extremen Störung des chemischen Gleichgewichts an der Oberfläche, d.h. für $k_{\text{O,SrCl}}^{\text{diss}}/p_{\text{O,SrCl}}$ bzw. $(\tilde{E}_{\text{SrCl}}^{\text{des}} - \tilde{D}_{\text{SrCl}}^{\text{S}})$.

5.3 Bestimmung der Desorptionskinetik der Reaktionspartner M, Cl und MC1

Wie aus dem Energiediagramm in Figur 2.2 hervorgeht, gestattet die Kenntnis der Desorptionsenergien der Reaktionspartner - nachdem in Abschnitt 5.2 die Dissoziationsenergie D_{MC1}^G und die Energiedifferenz $\tilde{E}_{MC1}^{des} - \tilde{D}_{MC1}^S$ bestimmt wurden - interessante Einblicke in die Energetik der Reaktion $M + Cl \rightleftharpoons MC1$ auf der Oberfläche.

5.3.1 Desorptionskinetik der atomaren Komponenten Sr, Ca und Cl an Wolfram

Finden keine chemischen Reaktionen auf der Oberfläche statt, so gilt für die Komponente i die einfache Bilanzgleichung:

$$dc_i/dt = -P_i \cdot c_i(t) + \dot{c}_i^{ads} \quad (5.59)$$

Nach Unterbrechung des Aufdampfstroms ($\dot{c}_i^{ads} = 0$) wird daraus:

$$dc_i/dt = -P_i \cdot c_i(t) = j_i \quad (5.60)$$

mit der Lösung:

$$c_i(t) = c_i(0) \cdot \exp(-P_i \cdot t) \quad (5.61)$$

Vorausgesetzt ist hierbei, daß sich die Desorptionswahrscheinlichkeit P_i je Zeiteinheit der Adteilchen nicht während des Desorptionsprozesses ändert, d.h. daß P_i unabhängig von der Oberflächenkonzentration im Intervall zwischen $c_i = 0$ und $c_i = c_i(0)$ ist.

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Adsorptionssystemen tritt neben der Desorption neutraler Teilchen auch Oberflächenionisation auf. Daher ist zu berücksichtigen, daß sich die Gesamtdesorptionsstromdichte j_i aus zwei Komponenten zusammensetzt:

$$j_i = j_i^0 + j_i^{\pm} \quad (5.62)$$

Somit gilt für die Gesamtdesorptionswahrscheinlichkeit P_i je Zeiteinheit (reziproke Verweilzeit τ_i) der Teilchensorte i ¹⁾:

$$P_i = (j_i^0 + j_i^{\pm})/c_i = P_i^0 + P_i^{\pm} \quad (5.63)$$

P_i^0 und $P_i^{\pm}$ stehen für die Wahrscheinlichkeit je Zeiteinheit eines Adteilchens, neutral oder als positives bzw. negatives Ion zu desorbieren; sie sind definiert durch:

$$P_i^0 \cdot c_i = j_i^0, \quad P_i^{\pm} \cdot c_i = j_i^{\pm} \quad (5.64a,b)$$

Mit der Definition des Ionisierungsgrades $\alpha_i^{\pm}$ in Gl.(4.3) bzw. Gl.(5.7) folgt:

$$P_i^{\pm}/P_i^0 = \alpha_i^{\pm} \quad (5.65)$$

Für die Gesamtdesorptionswahrscheinlichkeit P_i , welche die zeitliche Änderung der Oberflächenkonzentration bestimmt, gilt dann wegen Gl.(5.63):

$$P_i = P_i^0(1 + \alpha_i^{\pm}) = P_i^{\pm}(1 + 1/\alpha_i^{\pm}) \quad (5.66)$$

1) Wir gehen von der Modellvorstellung aus, daß je Teilchenart auf der Oberfläche nur ein Adzustand vorliegt, daß also nicht adsorbierte neutrale Atome und Ionen nebeneinander existieren /84/. Solange die Austauschzeiten für Elektronen zwischen den Adteilchen und dem Festkörper klein sind gegen die mittlere Schwingungszeit der Adteilchen in der Potentialmulde, ist es sinnlos, von Konzentrationen neutraler bzw. ionisierter Adteilchen zu sprechen.

Bei den uns interessierenden Adsorptionssystemen Sr, Ca und Cl an einer reinen Wolframoberfläche mit der Austrittsarbeit $\Phi_W = 4.6$ eV ist bei Temperaturen $T < 2700$ K immer $\alpha_1^+ \ll 1$ gewährleistet, so daß bei einer Bestimmung von P_1 gemäß Gl.(5.61) die Wahrscheinlichkeit für neutrale Desorption ermittelt wird, auch wenn der zeitliche Verlauf der Oberflächenkonzentration mittels Oberflächenionisation gemessen wird.

Der andere Grenzfall, in dem $\alpha_1^+ \gg 1$ ist, tritt z.B. bei der Desorption der Alkalimetalle K, Rb und Cs von Wolframoberflächen auf. In einem solchen Fall wird die Wahrscheinlichkeit zur Desorption der Adteilchen als Ionen gemessen.

Erwähnt sei noch, daß es bei Kenntnis von $\alpha_1^+(T)$ möglich ist, P_1^0 auch dann zu bestimmen, wenn keiner der beiden Grenzfälle vorliegt. Dies haben Waßmuth und Müller /72/ bei der Untersuchung der Desorptionskinetik von Indium an einer mit Sauerstoff vorbelegten Wolframoberfläche gezeigt.

5.3.1.1 Beschreibung der Meßmethode

Die Desorptionswahrscheinlichkeit je Zeiteinheit der Erdalkalien Ca und Sr bestimmten wir aus dem zeitlichen Verlauf der Ionendesorptionsströme nach Unterbrechen des atomaren Erdalkali-Aufdampfstroms. Für den gemessenen Ionenstrom i_M^+ gilt dann gemäß Gl.(5.61):

$$i_M^+ = i_M^+(0) \exp(-P_M \cdot t) \quad (5.67)$$

Unterbrochen wurde der Atomstrahl von einem dünnen Weicheisenblech, welches vor einer strahlformenden Blende in Spitzenlagern gehalten war (vgl. Figur 3.2)

und von einem außerhalb des Rezipienten angebrachten Elektromagneten bewegt werden konnte. Da die Verschlusszeit $t_V < 1\text{ms}$ war, konnten mittlere Verweilzeiten $\tau_M = 1/P_M$ bis herab zu einigen Millisekunden gemessen werden. Registriert wurde der zeitliche Verlauf des Ionenstroms mit Hilfe eines Vielkanalanalysators. Der Registriervorgang wurde durch ein Trigger-Signal ausgelöst, welches dadurch erzeugt wurde, daß eine isoliert angebrachte Elektrode unmittelbar nach dem Unterbrechen über das Weicheisenblech geerdet wurde.

Zur Vermeidung von Bedeckungsgradeffekten wurden die Messungen bei relativ kleinen Aufdampfstromdichten, nämlich bei $j_M^{00} \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, durchgeführt¹⁾. Insbesondere bei der Messung von Verweilzeiten $\tau \leq 10^{-2}\text{s}$ war es daher zur Erzielung kleiner statistischer Fehler nötig, bis zu tausend gleichartige Messungen im Vielkanalanalysator zu addieren.

Abgesehen davon, daß Chlor mit Hilfe der negativen Oberflächenionisation nachgewiesen wurde, unterscheiden sich die Messungen der Desorptionswahrscheinlichkeit von Chloratomen dadurch von den Messungen mit den Erdalkalien, daß Chlor nicht atomar aufgedampft werden konnte. Als Alternative bietet sich an, Alkalichloride als Aufdampfmaterial zu verwenden. Nach Tontegode et al. /73/ dissoziieren LiCl bei Temperaturen $T > 1600 \text{ K}$, NaCl bei $T > 1500 \text{ K}$ sowie KCl, RbCl und CsCl bereits bei $T > 1300 \text{ K}$ vollständig an einer polykristallinen Wolframoberfläche. Von uns durchgeführte Vorversuche mit KCl lieferten ähnliche Ergebnisse. Da sich aus Messungen von Körner /39/ abschätzen läßt, daß für die mittlere Verweilzeit τ_K von Kalium an Wolfram bei Temperaturen $T > 1500 \text{ K}$ $\tau_K < 10^{-5}\text{s}$ gilt, waren bei der von uns verwendeten Aufdampfstromdichte

1) Mit den gemessenen Desorptionswahrscheinlichkeiten läßt sich abschätzen, daß bei diesen Aufdampfstromdichten die Bedeckungsgrade $\Theta_M < 10^{-4}$ waren, wenn angenommen wird, daß die Dichte der Adsorptionsplätze auf Wolfram etwa $10^{15}/\text{cm}^2$ beträgt.

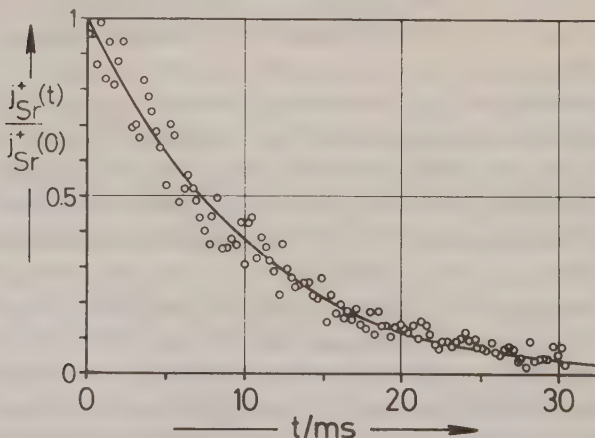
$j_{\text{KCl}}^{\infty} \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Kaliumbedeckungsgrade $\Theta_{\text{K}} < 10^{-10}$ im stationären Zustand zu erwarten. Die ohnehin wenigen auf der Oberfläche adsorbierten Kaliumatome desorbierten bereits während der Verschußzeit t_{V} vollständig. Wir konnten daher sicher sein, daß die Messung der Desorptionswahrscheinlichkeit von Chloratomen nicht durch chemische Reaktionen mit adsorbiertem Kalium verfälscht wurden.

5.3.1.2 Meßergebnisse

a) Strontium an Wolfram

Bei unseren Messungen war der Verdampferofen mit metallischem Strontium gefüllt. Um chemische Reaktionen der Sr-Adeteilchen auf der Oberfläche zu vermeiden, wurden die Messungen unter optimalen UHV-Bedingungen an einer frisch gereinigten Oberfläche durchgeführt.

Figur 5.24 zeigt den zeitlichen Verlauf des nach



Figur 5.24:

Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Sr-Ionendesorptionsstroms nach Unterbrechen des Sr-Aufdampfstroms.
 $T = 1748 \text{ K}$

Unterbrechung des Aufdampfstroms gemessenen Ionenstroms - normiert auf den Ionenstrom im stationären Zustand - für einige Temperaturen. Sämtliche Kurvendieser Art lassen sich durch Gl.(5.67) beschreiben. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate hieraus erhaltenen Werte von $P_{\text{Sr}} \approx P_{\text{Sr}}^0$ sind in Figur 5.25 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Die Auswertung der sich ergebenden Geraden liefert gemäß der Frenkel-Gleichung (2.11) für die Aktivierungsenergie zur Desorption von Strontiumatomen und den zugehörigen präexponentiellen Faktor:

$$\tilde{E}_{\text{Sr}}^{\text{des}} = (3.76 \pm 0.05) \text{ eV} \quad (5.68)$$

$$P_{\text{O},\text{Sr}} = 4.4 \cdot 10^{(12 \pm 0.3)} / \text{s} \quad (5.69)$$

b) Calcium an Wolfram

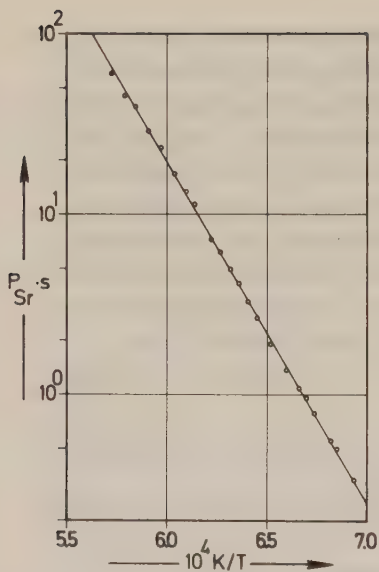
Die Ergebnisse analoger Messungen der Desorptionswahrscheinlichkeit $P_{\text{Ca}} \approx P_{\text{Ca}}^0$ von Calcium an Wolfram sind in Figur 5.26 dargestellt. Als Konstanten der Desorption ergeben sich:

$$\tilde{E}_{\text{Ca}}^{\text{des}} = (3.32 \pm 0.07) \text{ eV} \quad (5.70)$$

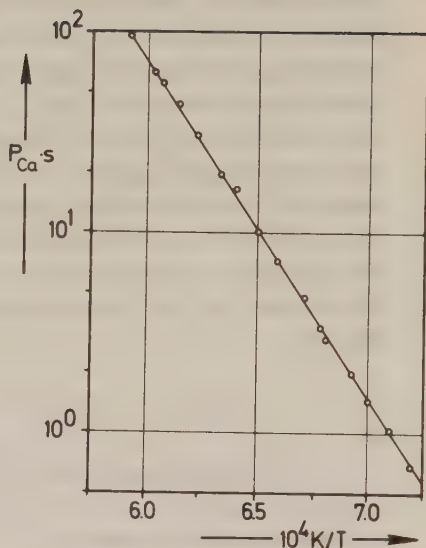
$$P_{\text{O},\text{Ca}} = 7 \cdot 10^{(11 \pm 0.4)} / \text{s} \quad (5.71)$$

c) Chlor an Wolfram

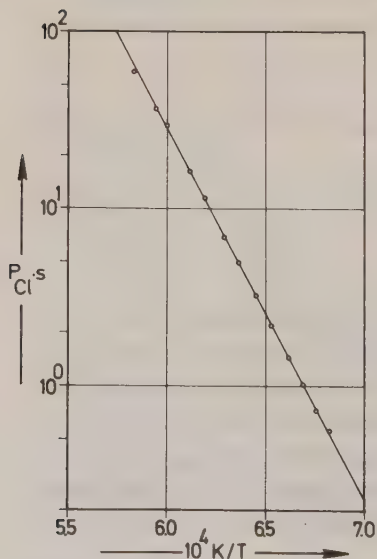
Die zeitlichen Verläufe des Chlorionenstroms nach Unterbrechung des KCl-Aufdampfstroms waren - wie bei den analogen Messungen mit Sr- und Ca-Atomstrahlen - mit der einfachen Exponentialfunktion von Gl.(5.67) zu beschreiben. Die ermittelten Werte von $P_{\text{Cl}} \approx P_{\text{Cl}}^0$ sind in Figur 5.27 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Ihre Auswertung gemäß der Frenkel-Gleichung (2.11) liefert:



Figur 5.25



Figur 5.26



Figur 5.27

Logarithmische Auftragung der aus dem zeitlichen Verlauf des Desorptionsstroms nach Unterbrechen des Aufdampfstroms gemäß Gl.(5.67) gewonnenen Desorptionswahrscheinlichkeit P_i gegen $1/T$.
 Figur 5.25: Sr an W; Aufdampfen von Sr,
 Figur 5.26: Ca an W; Aufdampfen von Ca,
 Figur 5.27: Cl an W; Aufdampfen von KCl.

$$\tilde{E}_{Cl}^{des} = (4.16 \pm 0.05) \text{ eV} \quad (5.72)$$

$$P_{O,Cl} = 10^{(14 \pm 0.3)} / s \quad (5.73)$$

5.3.2 Bestimmung der Desorptionskinetik der Moleküle MCl

Zur vollständigen Aufklärung des Energiediagramms in Figur 2.2 fehlt, nachdem die Dissoziationsenergie D_{MCl}^G im Gasraum und die Differenz $\tilde{E}_{MCl}^{des} - \tilde{D}_{MCl}^S$ aus den Aktivierungsenergien zur Desorption und zur Dissotiation von MCl-Molekülen an der Oberfläche (vgl. Abschnitt 5.2.2) sowie die Desorptionsenergien der atomaren Reaktionspartner Ca bzw. Sr und Cl an Wolfram bestimmt worden sind (vgl. Abschnitt 5.3.1), lediglich die Kenntnis der Desorptionsenergie $\tilde{E}_{MCl}^{des}$ der Moleküle.

Bei ihrer Bestimmung stößt man jedoch auf Schwierigkeiten, weil - wie aus Figur 5.9 und Figur 5.16 zu ersehen ist - bei keiner Versuchsbedingung MCl-Moleküle desorbieren, ohne daß chemische Reaktionen an der Oberfläche ablaufen. Daher sind die Voraussetzungen von Gl.(5.61) nicht erfüllbar, und eine direkte Bestimmung von P_{MCl} aus dem zeitlichen Verlauf des Desorptionsstroms j_{MCl} nach dem Unterbrechen des Aufdampfstroms (etwa von $j_{MCl_2}^{oo}$) ist unmöglich. Vielmehr werden zeitliche Änderungen der Oberflächenkonzentrationen von dem Bilanzgleichungssystem Gl.(2.19) bis Gl.(2.23) bei getrenntem Aufdampfen bzw. Gl.(2.36) bis Gl.(2.39) bei Aufdampfen von Molekülen MCl_2 beschrieben. Die analytische Lösung dieser Systeme gekoppelter Differentialgleichungen erschien uns unmöglich; eine numerische Lösung - etwa nach Runge-Kutta - hätte sehr großen Rechenaufwand erfordert,

weil die Werte der Parameter $k_{MCl_1}^{diss}$, $k_{MCl_1}^{rek}$, $k_{MCl_2}^{diss}$, $k_{MCl_2}^{rek}$, P_{MCl_2} und P_{MCl} unbekannt waren.

Als Ausweg bietet sich an, die gewünschte Größe P_{MCl} mit Hilfe der Bilanzgleichungssysteme nur durch Größen zu beschreiben, welche einer einfachen Messung zugänglich sind, d.h. durch die Desorptionsströme der Komponenten M, Cl und MCl sowie durch deren zeitliche Änderungen.

In Anlehnung an Gl.(5.60) definieren wir als scheinbare Desorptionswahrscheinlichkeit der Komponente i:

$$P_i^{schein} = - (dc_i/dt)/c_i \quad (5.74)$$

Damit läßt sich die hier interessierende Größe P_{MCl} mit Hilfe des Bilanzgleichungssystems Gl.(2.36) bis Gl.(2.39) nach Unterbrechen des Aufdampfstroms von MCl₂-Molekülen, beschreiben durch¹⁾:

$$P_{MCl} = \frac{P_{MCl}^{schein}}{1 + \frac{2 j_M}{j_{MCl}} \left(1 - \frac{P_M^{schein}}{P_M}\right) - \frac{j_{Cl}}{j_{MCl}} \left(1 - \frac{P_{Cl}^{schein}}{P_{Cl}}\right)} \quad (5.75)$$

Die Größen P_M und P_{Cl} und ihre Temperaturabhängigkeit wurden bereits in Abschnitt 5.3.1 bestimmt. Die Größen P_i^{schein} sind einer Messung zugänglich, wenn sich die tatsächlichen Desorptionswahrscheinlichkeiten P_i während des Desorptionsprozesses nicht ändern²⁾, das ist bei Bedeckungsgraden $\theta_i < 10^{-2}$ zu erwarten. Dann gilt:

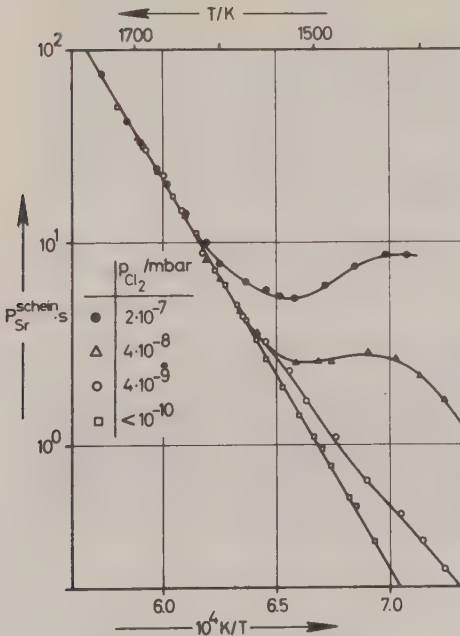
$$P_i^{schein} = - P_i (dc_i/dt)/(P_i c_i) = -(dj_i/dt)/j_i \quad (5.76)$$

- 1) Eine ähnliche Gleichung gilt bei getrenntem Aufdampfen. Aus meßtechnischen Gründen wurden zur quantitativen Analyse nur Messungen mit MCl₂ als Aufdampfsubstanz herangezogen.
- 2) Die P_i^{schein} dagegen sind auch bei sehr kleinen Bedeckungsgraden während des Desorptionsprozesses als zeitabhängig zu erwarten.

Damit kann aus dem zeitlichen Verlauf der drei Desorptionsstromdichten j_M , j_{Cl} und j_{MCl} - nachgewiesenen mittels positiver bzw. negativer Oberflächenionisation - nach Unterbrechen des Aufdampfstroms die tatsächliche Desorptionswahrscheinlichkeit P_{MCl} von MCl -Molekülen gewonnen werden.

5.3.2.1 Bestimmung der Desorptionskinetik von $SrCl$ auf Wolfram

Daß sich die Größe P_i^{schein} deutlich von der Desorptionswahrscheinlichkeit P_i bei reiner Oberfläche unterscheiden kann, zeigt Figur 5.28. Hier wurde P_{Sr}^{schein} bei einigen Chlordrücken in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Während bei Temperaturen $T > 1600$ K P_{Sr}^{schein} mit der Desorptionswahrscheinlichkeit P_{Sr} an der reinen Oberfläche übereinstimmt, treten bei tieferen Temperaturen Abweichungen auf,



Figur 5.28:

Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Desorptionswahrscheinlichkeit p_{Sr}^{schein} von Sr an W bei Sr getrenntem Aufdampfen für einige Chlordrücke p_{Cl_2} im Adsorptionsgleichgewicht von Chlor.

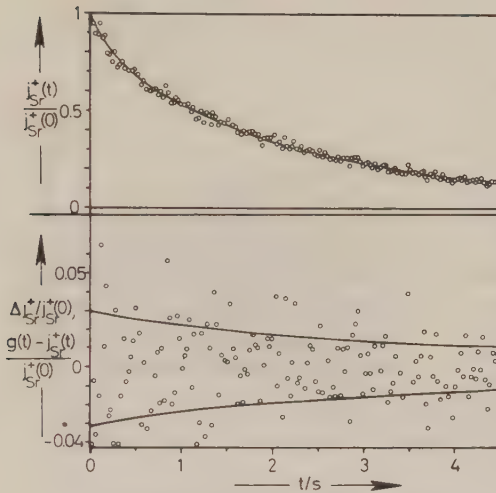
die umso größer sind, je tiefer die Temperatur und je größer der Chlordruck sind. Diese Abweichungen können entweder dadurch bewirkt werden, daß sich die Desorptionskinetik von Strontium mit zunehmender Chlorbedeckung der Wolframoberfläche ändert¹⁾, oder aber dadurch, daß durch die zusätzliche Desorption von Molekülen SrCl bzw. SrCl_2 bei diesen Temperaturen die mittlere Verweilzeit von Strontiumatomen auf der Oberfläche verringert wird.

Um einen Bedeckungsgradeffekt zu vermeiden, wurde bei den im folgenden beschriebenen Messungen zur Bestimmung von P_{SrCl} bei Aufdampfen von SrCl_2 -Molekülen die Aufdampfstromdichte $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ so klein gehalten, daß der Chlorbedeckungsgrad² über den bei $p_{\text{Cl}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar und $T = 1600$ K erreichten Wert nicht hinausging (vgl. Figur 5.28).

Figur 5.29 zeigt in der oberen Hälfte ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf des gemessenen Desorptionsstroms von Sr^+ -Ionen nach der Unterbrechung der Aufdampfstromdichte $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ zur Zeit $t = 0$. An die Meßpunkte ließ sich ohne systematische Abweichungen keine reine Exponentialfunktion anpassen, wie es bei den Messungen in Abschnitt 5.3.1, wo chemische Reaktionen vermieden worden waren, der Fall war. Als Anpassungsfunktion brauchbar erwies sich:

$$g(t) = a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot \exp(-a_3 \cdot t) - a_4 \cdot t) \quad (5.78)$$

1) In diesem Falle stellt die Meßgröße jedoch weiterhin die tatsächliche Desorptionswahrscheinlichkeit P_{Sr} dar. Einen derartigen Effekt beobachteten Müller und Waßmuth /74/ an einer mit Sauerstoff vorbelegten Wolframoberfläche, und zwar wird in /74/ über eine drastische Verringerung der Desorptionswahrscheinlichkeit von Strontium unter dem Einfluß adsorbierten Sauerstoffs berichtet.



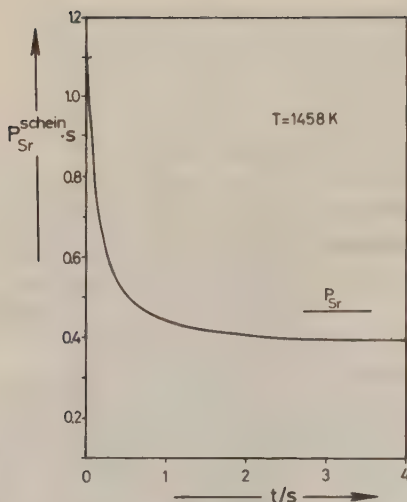
Figur 5.29:

Oberer Teil: Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Sr-Ionenstroms nach Unterbrechen des SrCl_2 -Aufdampfstroms. Meßpunkte (o) und Anpassungsfunktion $g(t)$ (durchgezogene Linie).

Unterer Teil: Statistischer Fehler j_{Sr}^+ der Messung (durchgezogene Linie) und Abweichung der Anpassungsfunktion von den Meßpunkten, jeweils bezogen auf den Ionenstrom zum Zeitpunkt des Unterbrechens.

Sie beschreibt die durchgezogene Kurve der oberen Abbildung in Figur 5.29, wobei die Parameter a_1 , denen hier keine physikalische Bedeutung beigemessen werden soll, mit einem Iterationsverfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wurden. Im unteren Teil von Figur 5.29 sind die statistischen Fehler der Meßwerte und die Differenz aus den Meßwerten und den Funktionswerten g (offene Kreise) eingezeichnet. Als Hinweis für die Güte der Anpassung ist zu werten, daß zumindest 70% der Abweichungen innerhalb der statistischen Fehlergrenzen liegen und in keinem Zeitintervall systematische Trends der Abweichungen festzustellen sind.

Die Größe P_1^{schein} wurde durch $-(dj_1/dt)/j_1$ gemäß Gl.(5.76) berechnet, wobei für j_1 die Anpassungsfunktion $g(t)$ aus Gl.(5.78) verwendet wurde. Als Beispiel ist in Figur 5.30 $P_{\text{Sr}}^{\text{schein}}$, gewonnen aus der in Figur 5.29 dargestellten Messung, gegen die Zeit t



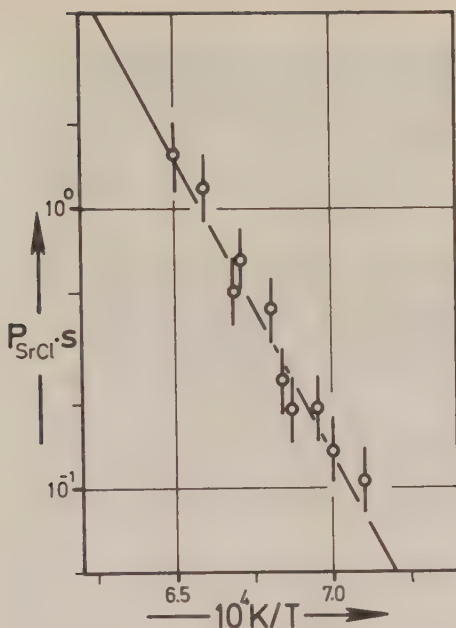
Figur 5.30:

Aus der in Figur 5.29 dargestellten Messung gemäß Gl.(5.76) ermittelte scheinbare Desorptionswahrscheinlichkeit $p_{\text{Sr}}^{\text{schein}}$ von Sr an W in ihrem zeitlichen Verlauf nach Unterbrechen des SrCl_2 -Aufdampfstroms.

aufgetragen. $p_{\text{Sr}}^{\text{schein}}$ ist in diesem Fall zur Zeit $t=0$ etwa dreimal so groß wie die Desorptionswahrscheinlichkeit p_{Sr} , gleicht sich dieser jedoch mit zunehmender Verarmung der Reaktionspartner auf der Oberfläche an.

Während sich die p_i^{schein} in dem Temperaturintervall, in dem die chemischen Reaktionen auf der Oberfläche eine Rolle spielen, sehr wohl im Laufe des Desorptionsprozesses zeitlich ändern, erweisen sich die mit ihrer Hilfe gemäß Gl.(5.75) berechneten Werte von p_{SrCl} bei festgehaltener Temperatur als konstant. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Vorsichtsmaßnahme bei der Wahl der Aufdampfstromdichte hinreichend war, um Bedeckungsgradeeffekte zu vermeiden.

Figur 5.31 zeigt die so gewonnenen Werte von p_{SrCl} in einer logarithmischen Auftragung gegen $1/T$. Aufgrund der vielfältigen Rechenschritte, die zur Ermittlung von p_{SrCl} mit den ursprünglichen Meßdaten $j_1(t)$ durchgeführt werden mußten, sind die Werte von



Figur 5.31:

Die gemäß Gl.(5.75) aus den zeitlichen Verläufen der Ionendesorptionsströme von Sr, SrCl und Cl gewonnene Desorptionswahrscheinlichkeit P_{SrCl} von SrCl an W als Funktion von $1/T$. Aufgedampft wurde SrCl_2 .

P_{SrCl} mit einem wesentlich größeren Fehler behaftet als die auf direkterem Weg bestimmten Desorptionswahrscheinlichkeiten der atomaren Komponenten. Die Auswertung gemäß der Frenkel-Gleichung (2.11) ergibt für die Desorptionsenergie von SrCl auf Wolfram:

$$\tilde{E}_{\text{SrCl}}^{\text{des}} = (4.2 \pm 0.3) \text{ eV} \quad (5.79)$$

und für den präexponentiellen Faktor:

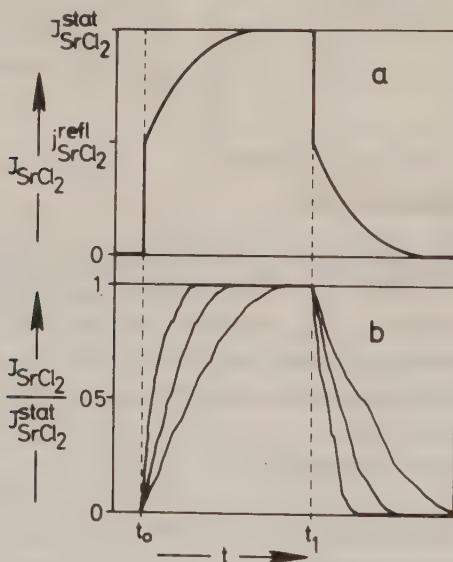
$$P_{0,\text{SrCl}} = 10^{(14 \pm 1)}/\text{s} \quad (5.80)$$

Experimente mit gepulsten Atom- oder Molekularstrahlen sind nicht nur ein wirkungsvolles Mittel, um die Desorptionskinetik aufzuklären. Sie eignen sich ebenso dazu, den Haftkoeffizienten des Aufdampfmaterials, hier SrCl_2 , sehr genau zu bestimmen. Der vom Adsorber kommende Strom J_{SrCl_2} von SrCl_2 -Molekülen setzt sich i.allg. zusammen SrCl_2 aus reflektierten Molekülen und

solchen, welche durch Akkomodation in thermischen Kontakt mit der Oberfläche gelangt sind und nach einer mittleren Verweilzeit auf der Oberfläche wieder als SrCl_2 desorbieren, d.h.

$$J_{\text{SrCl}_2} = j_{\text{SrCl}_2}^{\text{refl}} + j_{\text{SrCl}_2}^{\text{stat}} \quad (5.81)$$

J_{SrCl_2} wird mittels Elektronenstoßionisation nachgewiesen¹⁾. Wird zur Zeit $t = t_0$ der Molekularstrahl freigegeben (Beginn des Aufdampfens) und zur Zeit $t = t_1$ wieder unterbrochen, so ist i.allg. ein zeitlicher Verlauf von J_{SrCl_2} zu erwarten, wie ihn Figur 5.32a zeigt. Der J_{SrCl_2} steile Anstieg bei



Figur 5.32:

a) Qualitativer zeitlicher Verlauf des vom Adsorber kommenden SrCl_2 -Stroms J_{SrCl_2} , zu erwarten bei einem Haftkoeffizienten $H_{\text{SrCl}_2} = 0.5$. Beginn des Aufdampfens von SrCl_2 bei $t = t_0$, Unterbrechen des Aufdampfstroms bei $t = t_1$.

b) Gemessener zeitlicher Verlauf für drei Temperaturen

1) Die Oberflächenionisation scheidet für diese Experimente aus, weil - abgesehen davon, daß der Ionisierungsgrad α_{SrCl_2} sehr klein ist - nur der Anteil der adsorbierten Moleküle einen Beitrag zum Oberflächenionenstrom liefern kann.

$t = t_0$ bzw. Abfall bei $t = t_1$ wird nur durch die Geschwindigkeitsverteilung der reflektierten Moleküle bestimmt, ist also unabhängig von der Temperatur des Adsorbers. Der sich anschließende, langsamere Anstieg bzw. Abfall dagegen wird von dem Bilanzgleichungssystem Gl.(2.36) bis (2.39) beschrieben und sollte von der Temperatur des Adsorbers abhängen.

Da immer $j_{\text{SrCl}_2} < j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ ist, läßt sich für den Haftkoeffizienten leicht abschätzen:

$$H_{\text{SrCl}_2} > 1 - j_{\text{SrCl}_2}^{\text{refl}} / \max(j_{\text{SrCl}_2}^{\text{stat}}) \quad (5.82)$$

Figur 5.32b zeigt für einige Adsorbenttemperaturen den gemessenen zeitlichen Verlauf von j_{SrCl_2} ; normiert wurde dabei auf den sich bei der jeweiligen Temperatur einstellenden stationären Wert $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{stat}}$. Die Auswertung gemäß Gl.(5.82) ergibt:

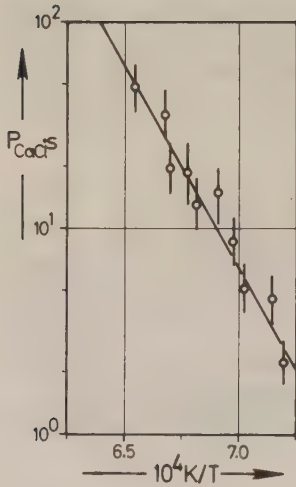
$$H_{\text{SrCl}_2} = 0.99 \pm 0.01 \quad (5.83)$$

im Temperaturintervall von 1050 K bis 2500 K. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der in Abschnitt 5.2.2 aus stationären Messungen gewonnenen Abschätzung:

$$H_{\text{SrCl}_2} > 0.95 \text{ für } T > 1600 \text{ K.}$$

5.3.2.2 Bestimmung der Desorptionskinetik von CaCl₂ auf Wolfram

Gleichartige Messungen wie die in Abschnitt 5.3.2.1 beschrieben wurden zur Bestimmung der Desorptionskinetik von CaCl₂ auf Wolfram durch Aufdampfen von CaCl₂ durchgeführt. Die Ergebnisse, d.h. die gemäß Gl.(5.75) aus dem zeitlichen Verlauf der mit Hilfe der Oberflächenionisation gemessenen Desorptionsstromdichten j_{Ca} , j_{Cl} und j_{CaCl} gewonnenen Werte von P_{CaCl} , sind in Figur 5.33 gegen $1/T$ aufgetragen. Ihre Auswertung nach der Frenkel-Gleichung (2.11) ergibt:



Figur 5.33:

Die gemäß Gl.(5.75) aus den zeitlichen Verläufen der Ionen-desorptionsströme von Ca, CaCl und Cl gewonnene Desorptions-wahrscheinlichkeit P_{CaCl} von CaCl an W als Funktion von $1/T$.

$$\tilde{E}_{CaCl}^{des} = (3.9 \pm 0.3) \text{ eV} \quad (5.84)$$

$$P_{O,CaCl} = 3 \cdot 10^{(14.5 \pm 1)} / s \quad (5.85)$$

Der Haftkoeffizient von $CaCl_2$ erweist sich als temperaturunabhängig und beträgt wie beim $SrCl_2$:

$$H_{CaCl_2} = 0.99 \pm 0.01 \quad (5.86)$$

5.3.3 Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren

Die Desorptionskinetik der Moleküle MCl ist bisher noch nicht untersucht worden. Ebenso fehlen Daten über die Desorptionswahrscheinlichkeit von Cl an Wolfram. Lediglich über die Desorptionskinetik von Erdalkalien an polykristallinem Wolfram liegen uns einige Ergebnisse anderer Autoren vor, welche in Tabelle 2 zum Vergleich mit unseren Ergebnissen zusammengefaßt sind.

Tabelle 2: Zusammenstellung der Ergebnisse zur Desorptionskinetik der Erdalkalien Ca bzw. Sr und Chlor sowie deren Verbindungen CaCl bzw. SrCl an einer reinen, polykristallinen Wolframoberfläche; Ergebnisse dieser Arbeit und Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren.

Adsorpt	P_O/s^{-1}	E_{des}/eV	Ref.	Methode
Ca		3.86	/75/	$\Delta\phi$
Ca	$10^{(11.4 \pm 0.2)}$	3.3 ± 0.1	/74/	MP/OFI ¹⁾
Ca	$10^{(11.8 \pm 0.4)}$	3.32 ± 0.07	diese Arbeit	MP/OFI
Sr		3.86	/75/	$\Delta\phi$
Sr		3.47 ± 0.15	/76/	$\Delta\phi$
Sr		4.21 ± 0.22	/77/	FEM
Sr	$10^{(12.3 \pm 0.2)}$	3.7 ± 0.1	/74/	MP/OFI
Sr	$10^{(12.6 \pm 0.3)}$	3.76 ± 0.05	diese Arbeit	MP/OFI
Cl		4.2 ± 0.3	diese Arbeit	$\Delta\phi$
Cl	$10^{(14.0 \pm 0.3)}$	4.16 ± 0.05	diese Arbeit	MP/OFI
CaCl	$10^{(14.5 \pm 1)}$	3.9 ± 0.3	diese Arbeit	MP/OFI
SrCl	$10^{(14 \pm 1)}$	4.2 ± 0.3	diese Arbeit	MP/OFI

1) MP: Molekularstrahl-Pulsexperimente
 OFI: Nachweis der Desorptionsprodukte mit positiver bzw. negativer Oberflächenionisation

Abgesehen von den Ergebnissen von Müller und Waßmuth /74/ sind unsere Werte der Desorptionsenergie von Ca bzw. Sr nur mäßig im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren. Dies kann daher rühren, daß bei der einen oder anderen Arbeit die Wolframoberfläche nicht völlig frei von Fremdbedeckungen war, was starke Veränderungen der Desorptionskinetik der Erdalkalien hervorrufen kann (vgl. /74/). Eine andere mögliche Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse ist in verschiedenen Kristallstrukturen des polykristallinen Materials zu suchen; Ergebnisse von Messungen der Desorptionsenergie des Erdalkalimetalls Barium an Wolframeinkristallen zeigen nämlich eine starke Abhängigkeit von $\tilde{E}_{Ba}^{des}$ von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche¹⁾. Unter diesem Gesichtspunkt ist auch die gute Übereinstimmung unserer Werte für $P_{O,Ca}$ und $\tilde{E}_{Ca}^{des}$ bzw. $P_{O,Sr}$ und $\tilde{E}_{Sr}^{des}$ mit den Ergebnissen von Müller und Waßmuth /74/ zu verstehen, weil wir polykristallines Material derselben Herstellerfirma und nach gleichartiger Alterung wie in /74/ verwendeten.

1) vgl. die Arbeiten von Schmißt /78/, Gavriluk und Medvedev /79/ sowie von Afifov und Shuppe /80/.

6 Diskussion der Meßergebnisse

6.1 Bestimmung der Reaktionskinetik auf der Oberfläche

Die Kombination der in den Abschnitten 5.2.1 bzw. 5.2.2 aus Messungen im stationären Zustand gewonnenen Größen der Gleichgewichtskonstanten K_{MCl}^G im Gasraum - bei Vorliegen der Reaktion $\text{M} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{MCl}$ im chemischen Gleichgewicht - bzw. dem Verhältnis der Ratenkonstanten $k_{\text{MCl}}^{\text{diss}}/P_{\text{MCl}}$ - bei extremer Störung des chemischen Gleichgewichts bei Aufdampfen von SrCl_2 -Molekülen und hohen Adsorbertemperaturen - und der in Abschnitt 5.3 mit Hilfe gepulster Molekularstrahlen bestimmten Größen P_{M} , P_{Cl} und P_{MCl} ermöglicht es, auch die Ratenkonstanten $k_{\text{MCl}}^{\text{diss}}$ und $k_{\text{MCl}}^{\text{rek}}$ sowie die Gleichgewichtskonstante K_{MCl}^S der Reaktion auf der Oberfläche zu ermitteln.

Nach Gl.(2.32) gilt:

$$K_{\text{MCl}}^S = K_{\text{MCl}}^G \cdot P_{\text{MCl}} / (P_{\text{M}} \cdot P_{\text{Cl}}) \quad (6.1)$$

K_{MCl}^S läßt sich schreiben als (vgl. Gl.(2.25b)):

$$K_{\text{MCl}}^S = K_{\text{o,MCl}}^S \cdot \exp(-D_{\text{MCl}}^S/kT) \quad (6.2)$$

Für die Reaktion $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ ergibt sich nach Gln. (5.46, 5.69, 5.73, 5.80) für den präexponentiellen Faktor:

$$K_{\text{o,SrCl}}^S = 10^{(15 \pm 2)} \text{cm}^{-2} \quad (6.3)$$

und nach Gln.(5.47, 5.68, 5.72, 5.79) für die Dissoziationsenergie je SrCl -Molekül an der Oberfläche:

$$D_{\text{SrCl}}^S = (0.5 \pm 0.5) \text{ eV} \quad (6.4)$$

Nach den Gln.(5.55, 5.71, 5.73, 5.85) bzw. nach den Gln.(5.56, 5.70, 5.72, 5.84) werden die Gleichgewichtskonzentrationen von Ca, Cl und CaCl an Wolfram bestimmt durch:

$$K_{O, CaCl}^S = 2 \cdot 10^{(16 \pm 2)} \text{ cm}^{-2} \quad (6.5)$$

$$D_{CaCl}^S = (0.3 \pm 0.5) \text{ eV} \quad (6.6)$$

Interessant an diesen Ergebnissen ist, daß sich trotz der relativ großen Fehler - bedingt durch die indirekte Art ihrer Ermittlung - der Einfluß der Oberfläche auf die innere Bindung der MCl-Moleküle erkennen läßt. Verglichen mit der Dissoziationsenergie D_{MCl}^G im Gasraum - für SrCl und CaCl jeweils etwa 4 eV - ist die Dissoziationsenergie D_{MCl}^S an der Oberfläche sehr klein. Die Moleküle MCl werden, wie sich im folgenden zeigen wird (Gln.(6.8, 6.10), an der Oberfläche praktisch nur durch die Aktivierungsschwelle $\tilde{D}_{MCl}^S$ stabilisiert (vgl. Figur 2.2).

Die Bestimmung von $\tilde{D}_{MCl}^S$ ist möglich, weil in Abschnitt 5.2.2 das Verhältnis k_{MCl}^{diss}/P_{MCl} und in Abschnitt 5.3.2 die Desorptionswahrscheinlichkeit P_{MCl} der Moleküle CaCl bzw. SrCl gemessen wurden. Nach den Meßergebnissen von Gln.(5.49, 5.50, 5.80, 5.79) sowie nach Gl.(2.7a) wird die Ratenkonstante k_{SrCl}^{diss} für die Dissoziation von SrCl-Molekülen an der Oberfläche bestimmt durch:

$$k_{O, SrCl}^{diss} = 10^{(14.6 \pm 1.5)} / s \quad (6.7)$$

$$\tilde{D}_{SrCl}^S = (2.8 \pm 0.5) \text{ eV} \quad (6.8)$$

Für CaCl-Moleküle erhalten wir nach Gln.(5.57, 5.58, 5.84, 5.85) sowie nach Gl.(2.7a)

$$k_{o, CaCl}^{diss} = 10^{(14.5 \pm 1.6)} / s \quad (6.9)$$

$$\tilde{D}_{CaCl}^S = (2.3 \pm 0.5) \text{ eV} \quad (6.10)$$

Der Vollständigkeit halber wird auch die Ratenkonstante k_{MCl}^{rek} für die Rekombination von M- und Cl-Atomen zu MCl-Molekülen an der Oberfläche angegeben. Nach den Gln.(2.32, 2.25a) gilt:

$$k_{MCl}^{rek} = (k_{MCl}^{diss} / P_{MCl}) \cdot P_M \cdot P_{Cl} / K_{MCl}^G \quad (6.11)$$

Sämtliche Größen auf der rechten Seite von Gl.(6.11) sind in ihrer Temperaturabhängigkeit bekannt. Im Interesse größerer Genauigkeit empfiehlt es sich, nicht auf die recht ungenaue Bestimmung von P_{MCl} und k_{MCl}^{diss} zurückzugreifen, sondern das aus der extremen Störung des chemischen Gleichgewichts bei Aufdampfen von MCl_2 -Molekülen (Abschnitt 5.2.2) ermittelte Verhältnis k_{MCl}^{diss} / P_{MCl} zu verwenden.

Der präexponentielle Faktor der Ratenkonstanten für die Rekombination läßt sich nach Gl.(6.11) schreiben als:

$$k_{o, MCl}^{rek} = (k_{o, MCl}^{diss} / P_{o, MCl}) P_{o, M} P_{o, Cl} / K_{o, MCl}^G \quad (6.12)$$

Die zugehörige Aktivierungsenergie setzt sich aus gemessenen Größen folgendermaßen zusammen:

$$\tilde{R}_{MCl}^S = \tilde{E}_M^{des} + \tilde{E}_{Cl}^{des} - D_{MCl}^G - (\tilde{E}_{MCl}^{des} - \tilde{D}_{MCl}^S) \quad (6.13)$$

Für die Reaktion $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ erhalten wir mit den Meßergebnissen von Gln.(5.46, 5.49, 5.69, 5.73):

$$k_{\text{o},\text{SrCl}}^{\text{rek}} = 10^{(0.6 \pm 1.0)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (6.15)$$

und mit den Gln.(5.47, 5.50, 5.68, 5.72):

$$\tilde{R}_{\text{SrCl}}^{\text{S}} = (2.35 \pm 0.2) \text{ eV} \quad (6.16)$$

Für die Reaktion $\text{Ca} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CaCl}$ ergibt sich analog:

$$k_{\text{o},\text{CaCl}}^{\text{rek}} = 10^{(-1.7 \pm 1.2)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (6.17)$$

$$\tilde{R}_{\text{CaCl}}^{\text{S}} = (2.0 \pm 0.3) \text{ eV} \quad (6.18)$$

Ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren erübrigt sich, weil uns keine Angaben in der Literatur über die hier bestimmten Größen - auch nicht für andere, ähnliche Reaktionssysteme - bekannt sind.

6.2 Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe der statistischen Mechanik

Die in Abschnitt 2.1 angegebenen Beziehungen für die Ratenkonstanten erlauben es, die präexponentiellen Faktoren der Ratenkonstanten sowie der Gleichgewichtskonstanten zu berechnen. Dazu sind allerdings gewisse, näher zu spezifizierende Voraussetzungen bezüglich der Eigenschaften der Adsorbate zu machen. In günstigen Fällen wird durch einen Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment deutlich, welcher Modellvorstellung der Vorzug zu geben ist.

6.2.1 Die Desorptionswahrscheinlichkeit

Da wir keinen Anhaltspunkt dafür gefunden haben, daß die Adsorption der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionspartner aktiviert verläuft, verwenden wir zur Beschreibung des Vorfaktors $P_{o,i}$ der Desorptionswahrscheinlichkeit je Zeiteinheit die von Müller /34/ hergeleitete Gl.(2.13), wonach gilt:

$$P_{o,i} = (kT/h) (z_i^G/z_i^{ads}) \quad (6.19)$$

Die Zustandssummendichte z_i^{ads} der adsorbierten Teilchen nimmt verschiedene Werte an, je nachdem, ob die Adsorptionsschicht mobil ("zweidimensionales Oberflächen-gas") oder immobil (lokalisierte Bindung) ist.

a) mobile Adsorptionsschicht

In diesem Falle haben die adsorbierten Teilchen zwei Freiheitsgrade der Translation parallel zur Oberfläche. Die Bewegung senkrecht zur Oberfläche ist als Vibration in einem Potential zu beschreiben, dessen Tiefe durch E_i^{des} bestimmt ist und dessen charakteristische Breite in der Größenordnung der Gitterkonstanten des Festkörpers liegen dürfte.

Für atomare Adteilchen läßt sich $P_{o,i}$ also schreiben als:

$$P_{o,i} = (kT/h) \cdot z_{trans}^G / (z_{trans}^{ads} \cdot Z_{vib,i}^{ads}) \quad (6.20)$$

Die zweidimensionalen Zustandssummendichten z_{trans}^G und z_{trans}^{ads} der Translation im Gasraum bzw. an der Oberfläche sind gleich groß. Die Zustandssumme $Z_{vib,i}^{ads}$ der Vibration adsorbierter Teilchen senkrecht zur Oberfläche wird in guter Näherung beschrieben durch:

$$Z_{vib,i}^{ads} = (1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1}, \quad (6.21)$$

wobei ν_i die Frequenz der Grundschiwingung bedeutet.

Häufig wird vorausgesetzt, daß $h\nu_1 \gg kT$ ist, womit $z_{\text{vib},1}^{\text{ads}} \approx 1$ zu setzen ist¹⁾. Abschätzungen mit Hilfe eines Morse-Potentials mit den oben genannten Eigenschaften ergeben jedoch für ν_1 :

$$\nu_1 \approx 10^{12}/\text{s} \dots 10^{13}/\text{s} \quad (6.22)$$

Für Temperaturen $T \approx 1600$ K, bei denen die Verweilzeitmessungen von Abschnitt 5.3 durchgeführt wurden, ist dann $h\nu_1$ deutlich kleiner als kT . Wegen Gl.(6.21) kann daher

$$z_{\text{vib}}^{\text{ads}} \approx (h\nu_1/kT)^{-1} \quad (6.23)$$

gesetzt werden. Für $P_{0,i}$ bedeutet dies²⁾:

$$P_{0,i} \approx \nu_1 \approx 10^{12}/\text{s} \dots 10^{13}/\text{s} \quad (6.24)$$

Diese Beziehung ist mit den Meßergebnissen zur Desorptionskinetik von Sr, Ca und Cl (Gln.(5.69, 5.71, 5.73) zu vergleichen. Während die mit den Erdalkalien gewonnenen Ergebnisse gut von Gl.(6.24) beschrieben werden, steht der gemessene Wert von $P_{0,\text{Cl}}$ auch nicht im Rahmen der Meßgenauigkeit im Einklang hiermit.

Bei der Berechnung der Zustandssummen der molekularen Adteilchen MCl sind zusätzliche Freiheitsgrade der Rotation und inneren Vibration der Moleküle zu berücksichtigen:

$$P_{0,i} = (kT/h) \frac{z_{\text{trans}}^G \cdot z_{\text{rot}}^G \cdot z_{\text{vib},\text{in}}^G}{z_{\text{trans}}^{\text{ads}} \cdot z_{\text{rot}}^{\text{ads}} \cdot z_{\text{vib},\text{in}}^{\text{ads}} \cdot z_{\text{vib}}^{\text{ads}}} \quad (6.25)$$

1) vgl. z.B. /31/, /82/

2) Das ist gerade die von Frenkel /33/ hergeleitete Beziehung.

Werden die zweiatomigen Moleküle MCl als starre Hanteln behandelt, so wird die Rotationszustandssumme im Gasraum beschrieben durch¹⁾:

$$Z_{\text{rot}}^G = 8\pi^2 \cdot J \cdot k \cdot T / h^2, \quad (6.26)$$

wobei J das Trägheitsmoment eines Moleküls bezüglich seiner Hauptträgheitsachse ist. Mit einem mittleren Kernabstand $r_{\text{MCl}} = 1.8 \text{ \AA}$ /83/ ergeben sich mittlere Trägheitsmomente der Moleküle von

$$J_{\text{CaCl}} = 1 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2, \quad J_{\text{SrCl}} = 1.3 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \quad (6.27a, b)$$

so daß sich die Rotationszustandssumme Z_{rot}^G bei $T \approx 1600 \text{ K}$ für CaCl berechnen läßt zu:

$$Z_{\text{rot}}^G \approx 4 \cdot 10^3 \quad (6.28a)$$

bzw.

$$Z_{\text{rot}}^G \approx 6 \cdot 10^3 \quad (6.28b)$$

für SrCl-Moleküle.

Die Frequenz der Grundschiwingung der inneren Vibration im Gasraum beträgt nach Herzberg /83/ für CaCl-Moleküle $1.1 \cdot 10^{13} / \text{s}$ und für SrCl-Moleküle $9 \cdot 10^{12} / \text{s}$, so daß für die Vibrationszustandssumme $Z_{\text{vib, in}}^G$ analog zu Gl.(6.23) bei $T \approx 1600 \text{ K}$ für beide Molekülarten gilt:

$$Z_{\text{vib, in}}^G \approx 4 \quad (6.29)$$

Setzen wir zunächst voraus, daß die Rotation der Moleküle auf der Oberfläche stark behindert ist, während sich die Zustandssumme für die innere Vibration nicht ändert, so erhalten wir bei mobiler Adsicht für den Vorfaktor der Desorptionswahrscheinlichkeit für MCl-Moleküle bei $T \approx 1600 \text{ K}$ aus den Gln.(6.25, 6.27...29):

1) vgl. etwa /81/

$$P_{O, MCl} \approx 10^{16}/s \quad (6.30)$$

Aus den Experimenten geht hervor (vgl. Abschnitte 5.2, 6.1), daß die innere Molekülbindung an der Oberfläche deutlich schwächer ist als im Gasraum. Daher ist zu vermuten, daß die Frequenz der Grundschiwingung der inneren Vibration an der Oberfläche erniedrigt wird. Im Modell der mobilen Adsorption dürfte für $P_{O, MCl}$ gelten:

$$P_{O, MCl} \approx 10^{15}/s \quad (6.31)$$

b) immobile Adsorptionsschicht

Da zur Oberflächenwanderung adsorbierter Metallatome an Wolframoberflächen eine Aktivierungsschwelle von etwa 1 eV überwunden werden muß¹⁾, scheint uns das Modell der immobilen Adsorption realistischer für unsere Adsorptionssysteme zu sein. Die Bewegung der adsorbierten Teilchen parallel zur Oberfläche ist dabei durch eine zweidimensionale Vibrationszustandssummendichte z_{vib}^{ads} zu beschreiben, die wir aus der Zustandssumme Z_{vib}^{ads} und der Dichte c_p der Adsorptionsplätze berechnen:

$$z_{vib}^{ads} = Z_{vib}^{ads} \cdot c_p \quad (6.32)$$

Für eine Übersichtsrechnung setzen wir voraus, daß $c_p = 10^{15} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $Z_{vib}^{ads} = 10 \dots 100$ sind²⁾. Damit erhalten wir bei $T \approx 1600$ K für atomare Adteilchen, bei uns also für Ca, Sr und Cl:

$$P_{O, i} = 10^{13}/s \dots 10^{14}/s \quad (6.33)$$

Für MCl-Moleküle ergibt sich unter denselben Voraussetzungen:

1) vgl. etwa Körner /39/

2) z_{vib}^{ads} ist als Produkt zweier Ausdrücke der Art von Gl.(6.21) zu schreiben, wenn die Vibrationen in den beiden Freiheitsgraden parallel zur Oberfläche unabhängig voneinander sind.

$$P_{O, MCl} = 10^{15}/s \dots 10^{16}/s, \quad (6.34)$$

wobei wie bei dem Modell der mobilen Adsorption angenommen wird, daß eine Rotation der Moleküle auf der Oberfläche nicht möglich ist.

Die nach dem Modell der immobilen Adsorption berechneten Werte von $P_{O,i}$ sind - unter Berücksichtigung der Fehler sowohl bei der Rechnung als auch bei der Messung - mit den experimentellen Ergebnissen (vgl. Gln.(5.69, 5.71, 5.73, 5.80, 5.85)) in Einklang zu bringen.

6.2.2 Ratenkonstante für die Dissoziation

Nach Gl.(2.7b) läßt sich der Vorfaktor der Ratenkonstanten für die Dissoziation von MCl-Molekülen an der Oberfläche beschreiben durch:

$$k_{O, MCl}^{diss} = (kT/h) \cdot (z_{MCl}^{diss} / z_{MCl}^{ads}) \quad (6.35)$$

Besitzen die aktivierten Komplexe MCl^* und die adsorbierten Moleküle MCl gleiche Freiheitsgrade - abgesehen von der inneren Vibration, welche bei den aktivierten Komplexen als freie Translation behandelt wird und zu dem Term (kT/h) führt -, so gilt:

$$k_{O, MCl}^{diss} = (kT/h) / z_{vib, in}^{ads} = 10^{14}/s \dots 10^{15}/s \quad (6.36)$$

bei $T \approx 1600$ K.

Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Gln.(6.7, 6.9) ist recht gut.

6.2.3 Ratenkonstante für die Rekombination

Für den Vorfaktor der Ratenkonstanten der Reaktion $M + Cl \rightarrow MCl$ an der Oberfläche gilt nach Gl.(2.9b):

$$k_{o,MC1}^{rek} = (kT/h) \cdot z_{MC1}^{diss} / (z_M^{ads} \cdot z_{Cl}^{ads}) \quad (6.37)$$

Falls alle Reaktionspartner mobil adsorbieren, erhält man bei $T \approx 1600$ K mit den die Vibration senkrecht zur Oberfläche betreffenden Gln. (6.21 ... 23)¹⁾:

$$k_{o,MC1}^{rek} \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (6.38)$$

wobei vorausgesetzt wird, daß keine Rotation der aktivierten Komplexe stattfindet. Können die Komplexe dagegen ungehindert rotieren, so wird $k_{o,MC1}^{rek}$ wegen Gln.(6.28a,b) erhöht auf:

$$k_{o,MC1}^{rek} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (6.39)$$

Gehen wir dagegen davon aus, daß alle adsorbierten Teilchen des Reaktionssystems lokal gebunden sind, so ergibt sich mit den in Abschnitt 6.2.1 angegebenen Abschätzungen für die Vibrationszustandssummen:

$$k_{o,MC1}^{rek} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \dots 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (6.40)$$

wenn die aktivierten Komplexe nicht rotieren können. Besitzen sie jedoch einen Freiheitsgrad der Rotation auf der Oberfläche, so vergrößert sich auch dieser Wert erheblich.

Mit den experimentellen Ergebnissen in Gln.(6.15, 6.17) stimmt nur der Wert in Gl. (6.40) überein. Wegen der großen Fehler darf dies jedoch höchstens als Indiz dafür gewertet werden, daß sämtliche Reaktionspartner lokal gebunden adsorbieren und die Rotation der aktivierten Komplexe - und damit auch die der adsorbierten MC1-Moleküle - stark behindert ist.

1) Die Unterschiede der Systeme (Ca, Cl) und (Sr, Cl) bezüglich der Zustandssummendichten - etwa in $z_{trans} = 2\pi \cdot m \cdot k \cdot T / h^2$ - bestehen im wesentlichen in den verschiedenen Massen, sind hier jedoch im Vergleich zu den Unsicherheiten in den Vibrationszustandssummen zu vernachlässigen.

6.2.4 Gleichgewichtskonstante im Gasraum

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_{MCl}^G im Gasraum läßt sich erheblich zuverlässiger durchführen als die Berechnung der Ratenkonstanten, weil keine Annahmen über die Art der Oberflächenbindungen gemacht werden müssen. Nach Gl.(2.33b) gilt für den Vorfaktor der Gleichgewichtskonstanten im Gasraum:

$$K_{O,MCl}^G = (kT/h) \cdot (z_M^G \cdot z_{Cl}^G / z_{MCl}^G) \quad (6.41)$$

Dabei sind die z_i^{des} von Gl.(2.33b) entsprechend Gl.(2.13) für nicht-aktivierte Adsorption durch z_i^G ersetzt worden.

In befriedigender Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten (vgl. Abschnitt 5.2, Gln.(5.46), (5.55)) läßt sich sowohl für SrCl als auch für CaCl berechnen:

$$K_{O,MCl}^G \approx 2 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.42)$$

6.2.5 Gleichgewichtskonstante an der Oberfläche

Da nach Gl.(2.25a) gilt:

$$K_{O,MCl}^S = k_{O,MCl}^{diss} / k_{O,MCl}^{rek} \quad , \quad (6.43)$$

läßt sich der theoretische Wert des Vorfaktors $K_{O,MCl}^S$ der Gleichgewichtskonstanten an der Oberfläche aus den Gln.(6.36, 6.40) für den Fall der immobilen Adsorption abschätzen zu:

$$K_{O,MCl}^S = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \dots 10^{15} \text{ cm}^{-2} \quad (6.44)$$

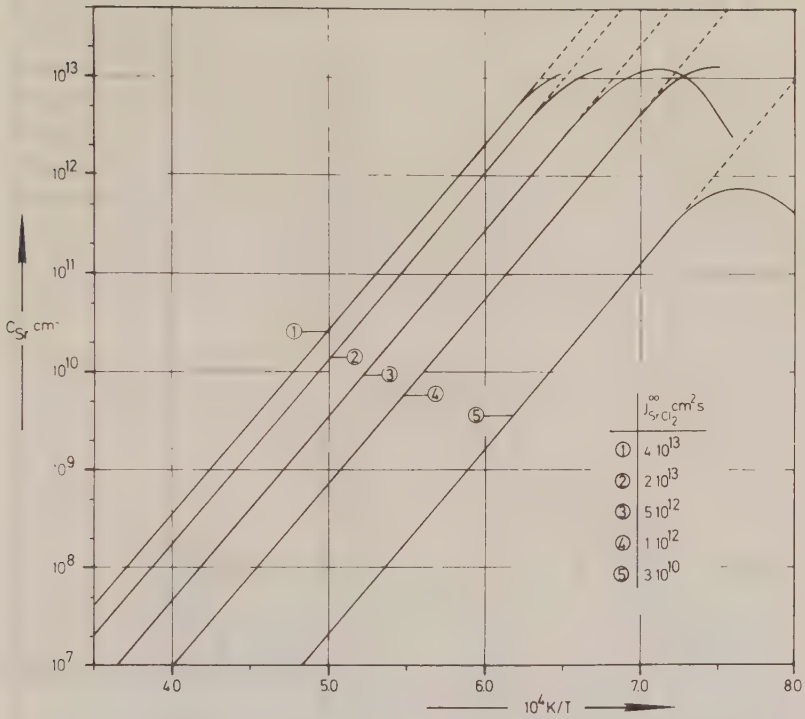
Dies steht in Anbetracht der großen Unsicherheit im Einklang mit den experimentellen Werten gemäß Gln.(6.7, 6.15) bzw. Gln.(6.9, 6.17).

6.3 Konzentrationen und Reaktionsraten auf der Oberfläche

Mit Hilfe der in den Abschnitten 5.3 und 6.1 experimentell bestimmten kinetischen Parameter lassen sich die Konzentrationen der Reaktionspartner und die Reaktionsraten $\dot{c}_{\text{MCl}}^{\text{diss}}$ bzw. $\dot{c}_{\text{MCl}}^{\text{rek}}$ an der Oberfläche für die Bedingungen berechnen, unter denen in Abschnitt 5.2 die Desorptionsstromdichten j_i gemessen wurden.

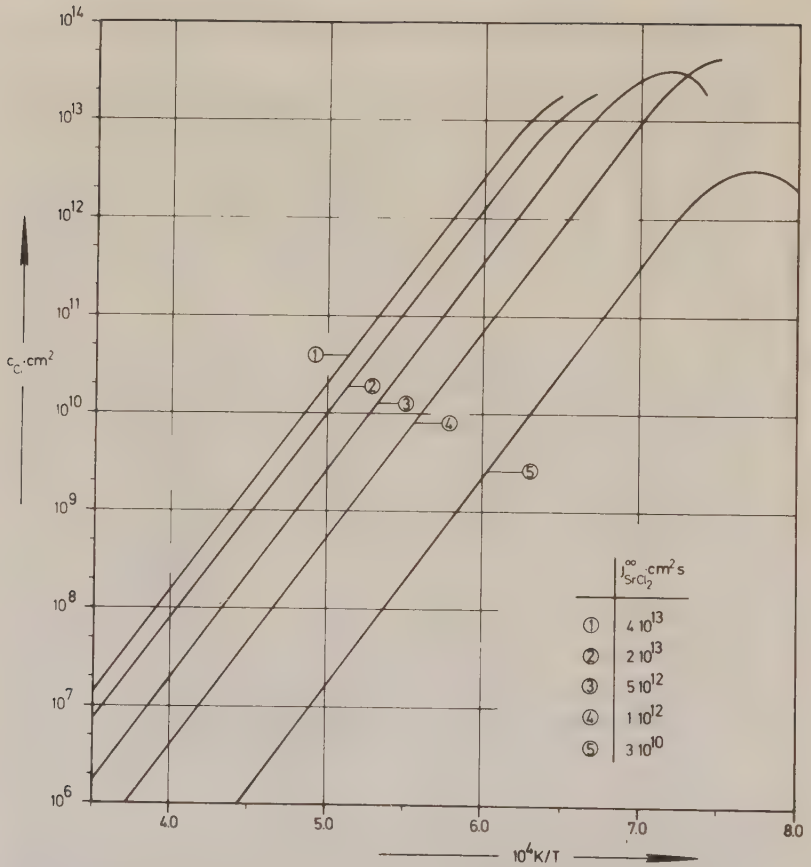
Zunächst führen die in Abschnitt 5.3 ermittelten Desorptionswahrscheinlichkeiten P_i mit Hilfe von Gl.(2.10) zu den Oberflächenkonzentrationen c_i . In den Figuren 6.1, 6.2 und 6.3 sind diese für Sr, Cl und SrCl in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für einige Aufdampfstromdichten $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ von SrCl₂-Molekülen dargestellt.

Die Konzentrationen von Strontium- bzw. Chloratomen an der Oberfläche im stationären Zustand (Figur 6.1 bzw. 6.2) hängen im Temperaturintervall zwischen 1600 K und 2700 K exponentiell von der reziproken Adsorbentemperatur ab, wie es zu erwarten ist, wenn die Desorption von Molekülen keine Rolle in der Bilanz der Sr- bzw. Cl-Atome spielt. Erst bei Temperaturen $T < 1600$ K bewirkt die Desorption von SrCl- bzw. SrCl₂-Molekülen, daß die Konzentrationen der atomaren Komponenten von dem Fall, in dem keine Reaktionen auftreten (unterbrochene Linie), merklich abweichen. Der dargestellte Variationsbereich der Konzentrationen entspricht für Strontium Bedeckungsgraden von $\theta_{\text{Sr}} = 10^{-8}$ bis $\theta_{\text{Sr}} = 10^{-2}$ und für Chlor von $\theta_{\text{Cl}} = 10^{-9}$ bis $\theta_{\text{Cl}} = 10^{-2}$.



Figur 6.1:

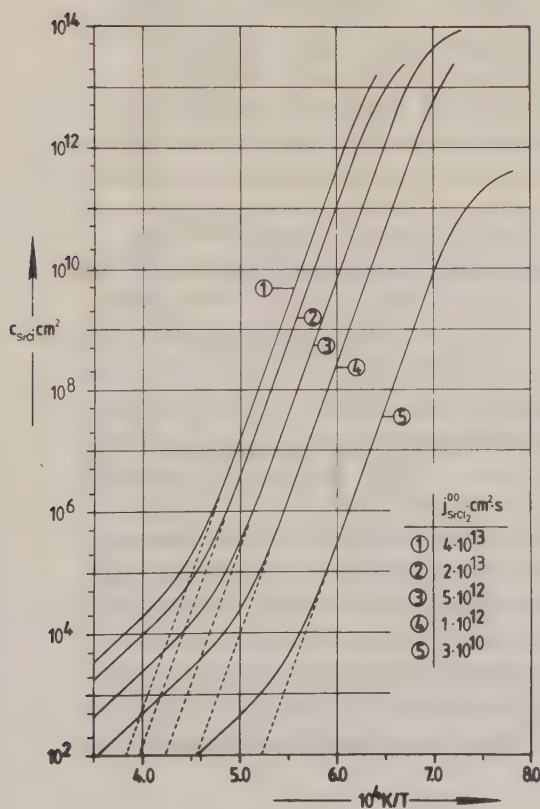
Oberflächenkonzentration c_{Sr} von Sr an W im stationären Zustand bei Aufdampfen von $SrCl_2$ als Funktion von $1/T$. Die Werte von c_{Sr} wurden aus den Desorptionsstromdichten j_{Sr} (vgl. Figur 5.17) und der Desorptionswahrscheinlichkeit P_{Sr} (vgl. Figur 5.25) gemäß Gl.(2.10) ermittelt.



Figur 6.2:

Oberflächenkonzentration c_{Cl} von Cl an W im stationären Zustand bei Aufdampfen von SrCl_2 als Funktion von $1/T$. Die Werte von c_{Cl} wurden aus der gemessenen Desorptionsstromdichte j_{Cl} und der Desorptionswahrscheinlichkeit P_{Cl} von Chloratomen (vgl. Figur 5.26) gemäß Gl.(2.10) ermittelt.

Der Bedeckungsgrad von SrCl -Molekülen dagegen variiert zwischen $\Theta_{\text{SrCl}} = 10^{-13}$ und $\Theta_{\text{SrCl}} = 10^{-2}$ (vgl. Figur 6.3). Da bei der Desorption von SrCl -Molekülen chemische Reaktionen auf der Oberfläche immer eine Rolle spielen, wird die Steigung der Kurven in Figur 6.3 - im Gegensatz zu den entsprechenden Kurven für die atomaren Reaktionspartner in Figur 6.1 bzw. 6.2 - nicht allein durch die Desorptionsenergie bestimmt. In dem Temperaturintervall, in dem chemisches Gleichgewicht festgestellt wurde und außerdem j_{Sr} und j_{Cl} bei fester Aufdampfstromdichte unabhängig von der Temperatur sind,



Figur 6.3:

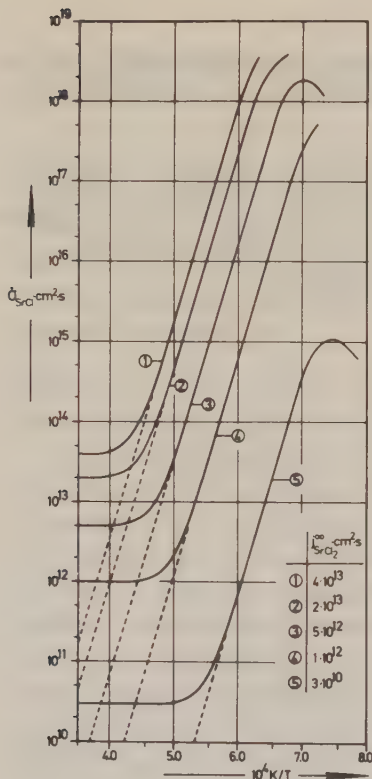
Oberflächenkonzentration c_{SrCl} von SrCl an W im stationären Zustand bei Aufdampfen von SrCl_2 als Funktion von $1/T$. Die Werte von c_{SrCl} wurden mit Hilfe von Figur 5.18 und der Desorptionswahrscheinlichkeit P_{SrCl} (vgl. Figur 5.31) gemäß Gl.(2.10) gewonnen (durchgezogene Kurven); unterbrochene Linien: Bei chemischem Gleichgewicht zu erwartenden Konzentrationen.

d.h. für $T < 2000$ K und $T > 1600$ K wird c_{SrCl} nach Gln.(2.10, 2.34) beschrieben durch:

$$c_{\text{SrCl}} \propto 1/(k_{\text{SrCl}}^G \cdot P_{\text{SrCl}}) \quad (6.45)$$

Die Steigung der Geraden bei diesen "mittleren" Temperaturen ist daher mit der Summe aus Desorptionsenergie und Dissoziationsenergie von SrCl-Molekülen im Gasraum korreliert. Zu hohen Temperaturen hin ($T > 2000$ K ... 2300 K) sind die tatsächlich vorliegenden SrCl-Konzentrationen (durchgezogene Kurven) zum Teil erheblich größer als jene, welche zu erwarten sind, wenn die Reaktion $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ im chemischen Gleichgewicht abläuft (unterbrochene Linien). Bei sehr hohen Temperaturen wird c_{SrCl} wegen der Gln.(2.10, 2.44) im wesentlichen durch $1/k_{\text{MCl}}^{\text{diss}}$ beschrieben, so daß hier die Steigung der Geraden allein von der Aktivierungsenergie zur Dissoziation von SrCl-Molekülen an der Oberfläche bestimmt wird.

Aus den in den Figuren 6.1 bis 6.3 dargestellten Oberflächenkonzentrationen lassen sich mit Hilfe der Ratengleichungen (2.6) bzw. (2.8) unter Verwendung der in Abschnitt 6.1 ermittelten Ratenkonstanten die Dissoziationsraten bzw. Rekombinationsraten der Reaktion $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ an der Oberfläche gewinnen. Sie sind für einige Aufdampfstromdichten $j_{\text{SrCl}}^{\text{oo}}$ in Figur 6.4 dargestellt, und zwar $\epsilon_{\text{SrCl}}^{\text{diss}}$ durch durchgezogene und $\epsilon_{\text{SrCl}}^{\text{rek}}$ durch unterbrochene Kurven. Bei Temperaturen $T < 2000$ K, bei denen wir keine Störungen des chemischen Gleichgewichts feststellen konnten, sind die beiden Raten praktisch gleich groß (vgl.Gl.(2.24)). Spielt außerdem die Desorption von Molekülen in der Bilanz der atomaren Komponenten keine Rolle, d.h. ist $j_{\text{SrCl}}^{\text{oo}} \approx j_{\text{Sr}} \approx j_{\text{Cl}}/2$ erfüllt ($T > 1600$ K), so wird $\epsilon_{\text{SrCl}}^{\text{diss}}$ wegen der Gln.(6.45) und (2.6) beschrieben durch:



Figur 6.4:

Reaktionsraten $\dot{c}_{SrCl}^{diss}$ (durchgezogene Kurven) bzw. $\dot{c}_{SrCl}^{rek}$ (unterbrochene Linien) im stationären Zustand als Funktion der Temperatur für einige Aufdampfstromdichten $j_{SrCl_2}^{80}$. Die Werte der Raten $\dot{c}_{SrCl_2}^{80}$ wurden gemäß Gl.(2.6) bzw. Gl.(2.8) aus den in den Figuren 6.3 bzw. 6.1 und 6.2 dargestellten Oberflächenkonzentrationen und den Ratenkonstanten von Gln. (6.7, 6.8) bzw. (6.15, 6.16) berechnet.

$$\dot{c}_{SrCl}^{diss} \propto k_{SrCl}^{diss} / (P_{SrCl} \cdot K_{SrCl}^G) \quad (6.46)$$

Die gemeinsame Steigung der Geraden in diesem mittleren Temperaturintervall beinhaltet daher die Energie $\tilde{E}_{SrCl}^{des} + D_{SrCl}^G - \tilde{D}_{SrCl}^S$.

Zu hohen Temperaturen hin ist die Rekombinationsrate als Zeichen einer erheblichen Störung des chemischen Gleichgewichts deutlich kleiner als die Dissoziationsrate, welche den Wert der Aufdampfstromdichte annimmt. Während nahezu alle auftreffenden Moleküle vollständig dissoziieren - der Anteil der Moleküle, welche vor der vollständigen Dissoziation desorbieren, ist hier zu

vernachlässigen -, desorbieren die meisten der auf der Oberfläche entstehenden Atome, ehe sie rekombinieren können.

Auf eine Diskussion entsprechender Ergebnisse für die Reaktion $\text{Ca} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CaCl}$ verzichten wir an dieser Stelle, weil nur unwesentliche Unterschiede zur Reaktion $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ beobachtet wurden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktionskinetik der Reaktionen $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ und $\text{Ca} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CaCl}$ an einer heißen polykristallinen, nach der Rekristallisation aus (100)-Vizinalen bestehenden Wolframoberfläche sowie die Desorptionskinetik der Reaktionspartner untersucht.

Messungen der mit Hilfe der positiven bzw. negativen Oberflächenionisation nachgewiesenen Desorptionsströme im stationären Zustand (Abschnitt 5.2) zeigten, daß - unabhängig davon, ob Strontium bzw. Calcium und Chlor getrennt oder als SrCl_2 - bzw. CaCl_2 -Moleküle auf die Oberfläche aufgebracht wurden - bei Temperaturen $T > 1600 \text{ K}$ fast ausschließlich die atomaren Reaktionspartner desorbieren, bei Temperaturen $T < 1400 \text{ K}$ praktisch nur SrCl_2 - bzw. CaCl_2 -Moleküle den Desorptionsstrom ausmachen, während SrCl - bzw. CaCl -Moleküle lediglich in dem dazwischen liegenden Temperaturintervall eine wesentliche Rolle in der Strombilanz spielen. Ein Vergleich der Meßergebnisse beider Aufdampfarten ermöglichte anhand der in Abschnitt 2.3 diskutierten Bilanzgleichungssysteme den Nachweis dafür, daß die Reaktionen $\text{Sr} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SrCl}$ und $\text{Ca} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CaCl}$ bei Temperaturen $T < 2000 \text{ K}$ im chemischen Gleichgewicht ablaufen¹⁾. Daher konnte aus den Desorptionsströmen über das Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion im Gasraum und aus ihrer Temperaturabhängigkeit die Dissoziationsenergie im Gasraum für SrCl - bzw. CaCl -Moleküle bestimmt werden.

1) Diese Grenze hängt von der Größe der Aufdampfstromdichten ab.

Bei sehr hohen Temperaturen konnten für den Fall, daß MCl_2 -Moleküle aufgedampft wurden, extreme Störungen des chemischen Gleichgewichts beobachtet werden. Ihre Interpretation anhand des zugehörigen Bilanzgleichungssystems lieferte das Verhältnis zwischen der Ratenkonstanten $k_{\text{MCl}}^{\text{diss}}$ für die Dissoziation von MCl -Molekülen an der Oberfläche und ihrer Desorptionswahrscheinlichkeit P_{MCl} und damit die Differenz der zugehörigen Aktivierungsenergien.

Zur vollständigen Aufklärung der energetischen Verhältnisse der betrachteten Reaktionen war zusätzlich erforderlich, die Aktivierungsenergien der Reaktionspartner zur Desorption zu bestimmen. Dies geschah durch Untersuchung der Desorptionskinetik mit Hilfe gepulster Sr- bzw. Ca-, KCl- und SrCl_2 - bzw. CaCl_2 -Molekularstrahlen. Während die Desorptionswahrscheinlichkeiten der atomaren Reaktionspartner direkt aus dem zeitlichen Verlauf des zugehörigen Desorptionsstroms bestimmt werden konnten (Abschnitt 5.3.1), mußte zur Aufklärung der Desorptionskinetik der Moleküle MCl auf das Bilanzgleichungssystem der Gesamtreaktion zurückgegriffen werden (Abschnitt 5.3.2).

Die Kombination der im stationären Zustand und der durch Experimente mit gepulsten Molekularstrahlen gewonnenen Ergebnisse lieferte in Abschnitt 6.1 sämtliche Ratenkonstanten (Vorfaktoren und Aktivierungsenergien). Die Kenntnis der Desorptionswahrscheinlichkeiten machte die Berechnung der auf der Oberfläche im stationären Zustand vorliegenden Konzentrationen der Reaktionspartner möglich, woraus wiederum die Reaktionsraten auf der Oberfläche berechnet werden konnten (Abschnitt 6.3).

In Abschnitt 6.2 wurde der Versuch unternommen, die Vorfaktoren der Ratenkonstanten mit Hilfe der Theorie des aktivierten Komplexes zu berechnen. Insbesondere der Vergleich der berechneten Ratenkonstanten k_{MCl}^{rek} für die Rekombination mit dem experimentellen Ergebnis legte den Schluß nahe, daß die Reaktionspartner lokal gebunden adsorbieren.

Das Ziel künftiger Arbeiten wird es sein, mit der in der vorliegenden Arbeit benutzten Untersuchungsmethode die Kinetik anderer einfacher, technisch interessanterer Reaktionen an Festkörperoberflächen aufzuklären. In Vorbereitung sind Untersuchungen von Reaktionen einfacher organischer Moleküle an Einkristalloberflächen von Metallen der Platingruppe, deren katalytische Aktivität bekannt ist. Einige Schwierigkeiten sind dabei abzusehen.

Können die Reaktionspartner nicht durch Oberflächenionisation nachgewiesen werden - sei es, daß die Ionisierungsenergien zu groß sind, sei es, daß die Reaktionstemperaturen dafür zu niedrig sind -, muß eine Nachionisation durch Elektronenstoß zu Hilfe genommen werden. Dabei ist darauf zu achten - etwa indem für ein möglichst großes, lokales Saugvermögen in der Nähe der offen aufgebauten Ionenquelle gesorgt wird -, daß die Desorptionsprodukte nicht mehrmals das Nachweisvolumen der Elektronenstoßionenquelle durchqueren können. Zudem erfordert die Erzeugung eines modulierten Molekularstrahls von Stoffen, welche bei Zimmertemperatur gasförmig sind, größeren technischen Aufwand; geplant ist der Einsatz eines mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlten, strahlformenden Systems.

In Erwägung zu ziehen ist in einem solchen Falle auch, die sogenannte Flash-Filament-Technik (kon-

tinuierliche Temperaturerhöhung des Adsorbers, nachdem die Reaktionspartner auf die Oberfläche gebracht worden sind) zur Bestimmung der Desorptionskinetik einzusetzen. Sie wird zur Zeit häufig noch recht unkritisch verwendet, wobei meist nach der Formel von Redhead /18/ oder nach Modifikationen hiervon, welche ebenfalls die Reaktionsraten auf der Oberfläche vernachlässigen, scheinbare Desorptionsenergien bestimmt werden; der Einfluß von Reaktionen wird nur durch eine formale Desorptionsordnung berücksichtigt/15, 16, 17/. Vorüberlegungen von uns ergaben jedoch, daß die Flash-Filament-Technik in einer Auswertung, welche sich an einem Bilanzgleichungssystem entsprechend Gln.(2.19...2.23) orientiert, Ergebnisse für die Desorptionskinetik von Molekülen liefern kann, die äquivalent sind zu den Ergebnissen in Abschnitt 5.3.2. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit bietet sich das Reaktionssystem Strontium bzw. Calcium und Chlor auf Wolfram an, für das jetzt kinetische Daten vorliegen. Über erste Ergebnisse derartiger Untersuchungen wurde anlässlich der Frühjahrstagung 1978 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft berichtet /88/.

8 Anhänge (A1, A2, A3)

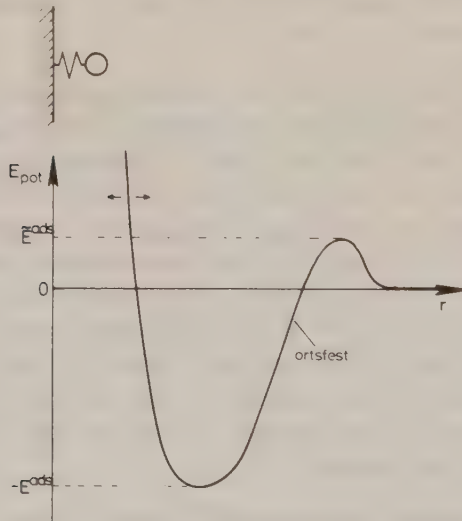
A1 Zur Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten

In Abschnitt 2.1.1 wurde der Haftkoeffizient H in der Beschreibung der Theorie des aktivierten Komplexes angegeben. Diese Theorie setzt voraus, daß sich der Adsorber mit dem ihn umgebenden Gas im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, was zumindest erfordert, daß die Gastemperatur T_G und die Adsorbentemperatur T identisch sind. Dies ist - wie bei den meisten oberflächenphysikalischen Untersuchungen - in der vorliegenden Arbeit nicht der Fall. Die für die Auswertung unserer Messungen allein interessierende Aussage, daß die Aktivierungsenergie $\tilde{E}^{\text{ads}}$ zur Adsorption vernachlässigbar klein ist, wenn der Haftkoeffizient von der Größenordnung 1 ist, kann mit Hilfe eines einfachen Modells gewonnen werden.

Unabhängig von der Form des Wechselwirkungspotentials der Gasteilchen mit der Oberfläche läßt sich der Haftkoeffizient aus drei Faktoren zusammensetzen, nämlich der Wahrscheinlichkeit G dafür, daß ein auftreffendes Gasteilchen eine eventuell vorhandene Aktivierungsschwelle $\tilde{E}^{\text{ads}}$ überwindet, der Wahrscheinlichkeit $f(\Theta)$ dafür, daß ein solches Teilchen einen geeignet freien Adsorptionsplatz findet, und der Wahrscheinlichkeit H_0 dafür, daß es bei der Wechselwirkung mit dem Festkörper genügend Translationsenergie normal zur Oberfläche verliert, um in der Potentialmulde vor der Oberfläche eingefangen zu werden.

Die Größe dieser Wahrscheinlichkeiten hängt vom jeweiligen Adsorptionssystem ab, d.h. im wesentlichen von dem Wechselwirkungspotential von Gasteilchen und Oberfläche. Für eine qualitative Betrachtung verwenden

wir ein Modell, das anhand der Potentialkurve in Figur A1 erläutert wird. Das Wechselwirkungspotential wird aus zwei Teilen zusammengesetzt, einem abstoßenden Potential, welches von dem Abstand zwischen dem zu adsorbierenden Gasteilchen und dem am Stoß beteiligten Oberflächenatom abhängt, das mit dem Festkörper durch eine Feder verbunden schwingt ("soft cube model" /89/), und einem anziehenden Teil, der bezüglich des Festkörpers ortsfest ist. Die Rechtfertigung hierfür ist darin zu sehen, daß das anziehende Potential durch langreichweitige Wechselwirkungen verursacht wird. Es wird sich daher aus Anteilen zusammensetzen, welche von mehreren Oberflächenatomen herrühren. Schwingen diese Atome nicht in Phase, so ist dieser Teil des Potentials unabhängig von der Bewegung der Oberflächenatome. Damit ist der Anteil der Gasteilchen, welche



Figur A1:

Potentielle Energie des Systems (Festkörper + Gasteilchen) als Funktion des Abstands r des Gasteilchens von der Oberfläche (soft cube model).

die Aktivierungsschwelle $\tilde{E}^{\text{ads}}$ überwinden können, unabhängig von der Adsorbenttemperatur und nur durch die Gastemperatur bestimmt:

$$G = \exp(-\tilde{E}^{\text{ads}}/kT_G) \quad (A1)$$

Der Einfluß besetzter Adsorptionsplätze auf den Haftkoeffizienten gemäß dem Langmuirschen Postulat - beschrieben durch die Funktion $f(\theta) \leq 1$ - wird z.B. von Hayward und Trapnell /31/ ausführlich für mobile und immobile Adsorption von Atomen bzw. Molekülen diskutiert.

Die Größe H_0 wurde in diesem Modell von Logan und Keck /89/ für thermische Gase berechnet, wobei für das abstoßende Potential eine Exponentialfunktion vorausgesetzt wurde. Für das ortsfeste, anziehende Potential verwendeten Logan und Keck eine Stufenfunktion. Unter diesen Voraussetzungen erweist sich H_0 als abhängig von der Adsorber- und Gastemperatur, der Tiefe der Potentialmulde (E^{ads}) und der Schwingungsfrequenz des Festkörpers (Debye-Temperatur): $H_0 = H_0(T, T_G, E^{\text{ads}}, \nu) \leq 1$. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich überzeugend experimentelle Ergebnisse zur Adsorption von Edelgasen an Metallen (vgl. z.B. /90/) beschreiben. Overbosch et al. verwendeten das Modell mit Erfolg, um die Energieakkommodation überthermischer Kalium-Ionen ($E_{\text{kin}} \approx 10$ eV) an einer Wolfram-Oberfläche zu beschreiben /91/.

Wenn auch eine direkte Anwendung der Rechnungen von Logan und Keck auf die Adsorption von Molekülen nicht möglich ist, so genügt es uns hier festzustellen: Wird für den Haftkoeffizienten $H \approx 1$ gemessen, so ist wegen Gl.(A1) der Schluß zulässig, daß die Adsorption nicht aktiviert ist.

A2 Modellrechnung zur Ratenkombination der Rekombination

In Abschnitt 2.1.3 wurde zur Beschreibung der Ratenkonstanten k_{MX}^{rek} die Theorie des aktivierten Komplexes formal auf die Reaktion $M + X \rightarrow MX$ auf der Oberfläche angewandt ohne Rücksicht darauf, daß die Wanderung der Reaktionspartner auf der Oberfläche eine wesentliche Rolle beim Zustandekommen von Molekülen MX spielt. Mit Hilfe eines einfachen Modells, in dem die kinetischen Parameter der Oberflächendiffusion angemessen berücksichtigt werden, soll in diesem Abschnitt eine Beziehung für k_{MX}^{rek} hergeleitet werden, welche Gl.(2.9a) entspricht.

Folgende Voraussetzungen werden gemacht: N_M bzw. N_X Atome der Sorte M bzw. X befinden sich auf der Adsorberoberfläche, N_M^D bzw. N_X^D hiervon besitzen eine Energie, welche größer ist als die Aktivierungsenergie $\tilde{E}_M^{\text{diff}}$ bzw. $\tilde{E}_X^{\text{diff}}$ zum Platzwechsel auf der Oberfläche.¹⁾ Dies Atome werden als ideales, zweidimensionales Gas behandelt, d.h. ihre Geschwindigkeiten sollen einer zweidimensionalen Maxwellverteilung gehorchen. Für N_M^D bzw. N_X^D wird vorausgesetzt:

$$N_M^D = N_M \cdot \exp(-\tilde{E}_M^{\text{diff}}/kT) \quad (\text{A15})$$

$$N_X^D = N_X \cdot \exp(-\tilde{E}_X^{\text{diff}}/kT) \quad (\text{A16})$$

Die Stoßrate $\dot{c}_{MX}^{\text{stoß}}$, die Anzahl der Stöße zwischen M- und X-Atomen je Zeiteinheit, bezogen auf die Adsorberfläche, läßt sich schreiben als:

$$\dot{c}_{MX}^{\text{stoß}} = \frac{N_M^D \sqrt{v_M^2}}{A \cdot \lambda_{M \rightarrow X}} + \frac{N_X^D \sqrt{v_X^2}}{A \cdot \lambda_{X \rightarrow M}} \quad (\text{A17})$$

¹⁾ Vorausgesetzt wird auch, daß die Oberfläche isotrop ist bezüglich der Diffusion.

Hierbei sind $\sqrt{v_M^2}$ bzw. $\sqrt{v_X^2}$ die effektiven Geschwindigkeiten der diffundierenden Atome und $\lambda_{M \rightarrow X}$ bzw. $\lambda_{X \rightarrow M}$ die mittleren freien Weglängen für Stöße $M \rightarrow X$ bzw. $X \rightarrow M$. Diese Unterscheidung zweier Stoßarten ist nur dann sinnvoll, wenn $N_M^D \ll N_M$ und $N_X^D \ll N_X$ sind. Dann gilt für die freien Weglängen (ruhende Stoßpartner):

$$\lambda_{M \rightarrow X} = 2 / (\pi (r_M + r_X) \cdot c_X) \quad (A18)$$

$$\lambda_{X \rightarrow M} = 2 / (\pi (r_M + r_X) \cdot c_M) \quad (A19)$$

wobei r_M und r_X die Radien der adsorbierten Atome und c_M und c_X die zugehörigen Oberflächenkonzentrationen sind. Damit erhalten wir nach Gln.(A15,16,17):

$$\sigma_{MX}^{\text{stoß}} = \frac{(r_M + r_X) \sqrt{kT}}{\pi \sqrt{2}} \left(\sqrt{1/m_M} \exp(-\tilde{E}_M^{\text{diff}}/kT) + \sqrt{1/m_X} \exp(-\tilde{E}_X^{\text{diff}}/kT) \right) \cdot c_M \cdot c_X \quad (A20)$$

Sind die Massen m_M und m_X der adsorbierten Atome gleich groß, was für Ca- und Cl-Atome sehr gut, für Sr- und Cl-Atome einigermaßen gut erfüllt ist, wird die Temperaturabhängigkeit von $\sigma_{MX}^{\text{stoß}}$ im wesentlichen durch die kleinere der Diffusionsenergien bestimmt. Führt jeder Stoß zwischen M- und X-Atomen auf der Oberfläche zur Molekülbildung, so folgt durch Vergleich von Gl.(2.8) mit Gl.(A20):

$$k_{MX}^{\text{rek}} = \frac{(r_M + r_X) \sqrt{kT}}{\pi \sqrt{2m_M}} \cdot \exp(-\min(E_M^{\text{diff}}, E_X^{\text{diff}})/kT) \quad (A21)$$

Falls eine zusätzliche Aktivierungsschwelle zur Molekülbildung zu überwinden ist, hat man in Gl.(A21) einen entsprechenden Exponentialterm hinzuzufügen.

A3-----Bestimmung der Ionisierungsenergie von SrCl und CaCl

Zur Ionisierungsenergie von SrCl liegen uns nur die Daten von Loginov und Mittsev /20/ und Hildenbrand /70/ vor. Loginov und Mittsev ermittelten mit Hilfe der positiven Oberflächenionisation $I_{\text{SrCl}} = (5.10 \pm 0.06) \text{ eV}$ und geben für den präexponentiellen Faktor der Langmuir-Gleichung (4.4) den erstaunlich kleinen Wert von $7 \cdot 10^{-3}$ an. Hildenbrandt bestimmte I_{SrCl} mit Hilfe der Appearance-Potential-Methode zu $I_{\text{SrCl}} = (5.3 \pm 0.5) \text{ eV}$. Für CaCl ist uns nur der mit einem recht großen Fehler behaftete Wert von Hildenbrand mit $I_{\text{CaCl}} = (5.6 \pm 0.5) \text{ eV}$ bekannt. Da die Ionisierungsenergie der Erdalkali-Monochloride in die Auswertung der im Abschnitt 5 beschriebenen Experimente eingeht, hatten wir Anlaß, Untersuchungen zum Ionisierungsgrad der Moleküle MCl_2 durchzuführen.

Hierzu wurden unter gleichen Bedingungen (Aufdampfstromdichte $j_{\text{SrCl}_2}^{\text{oo}}$ bzw. $j_{\text{CaCl}_2}^{\text{oo}}$, Temperatur T) die Desorptionsströme von SrCl- bzw. CaCl-Ionen (i_{SrCl}^+ bzw. i_{CaCl}^+) und der neutralen Moleküle (i_{SrCl}^0 bzw. i_{CaCl}^0) - nachgewiesen durch Elektronenstoßionisation - im stationären Zustand in ihrer Temperaturabhängigkeit gemessen. Nach Gl.(4.4) gilt:

$$i_{\text{MCl}}^+ / i_{\text{MCl}}^0 \propto \alpha_{\text{MCl}}^+ \propto \exp(-(I_{\text{MCl}} - \Phi_w) / kT), \quad (\text{A22})$$

vorausgesetzt, der Vorfaktor der Langmuirgleichung hängt nicht von der Temperatur ab.

Um einen Einfluß der Austrittsarbeit, insbesondere von Änderungen der Austrittsarbeit Φ_w des Adsorbers durch Adsorption der Reaktionspartner, auf die Bestimmung der Ionisierungsenergie zu vermeiden, wurden

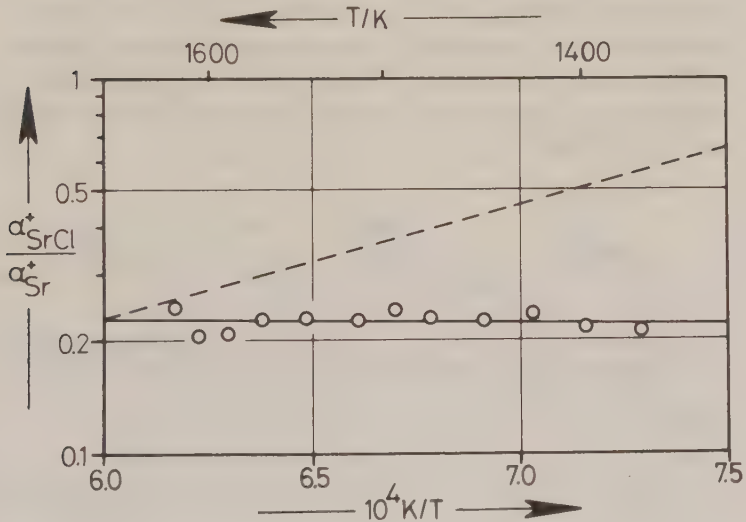
analoge Messungen zum Ionisierungsgrad α_M^+ der Erdalkalimetalle M durchgeführt:

$$i_M^+/i_M^0 \propto \alpha_M^+ \propto \exp(-(I_M - \phi_W)/kT) \quad (A23)$$

Das Verhältnis der in Gl.(A22) bzw. Gl.(A23) beschriebenen Größen ist in seiner Temperaturabhängigkeit nur noch durch die Differenz der Ionisierungsenergien I_{MCl} und I_M bestimmt:

$$(i_{MCl}^+/i_{MCl}^0)/(i_M^+/i_M^0) \propto \alpha_{MCl}^+/\alpha_M^+ \propto \exp(-(I_{MCl} - I_M)/kT) \quad (A24)$$

Die entsprechenden Messungen sind in Figur A3 für SrCl

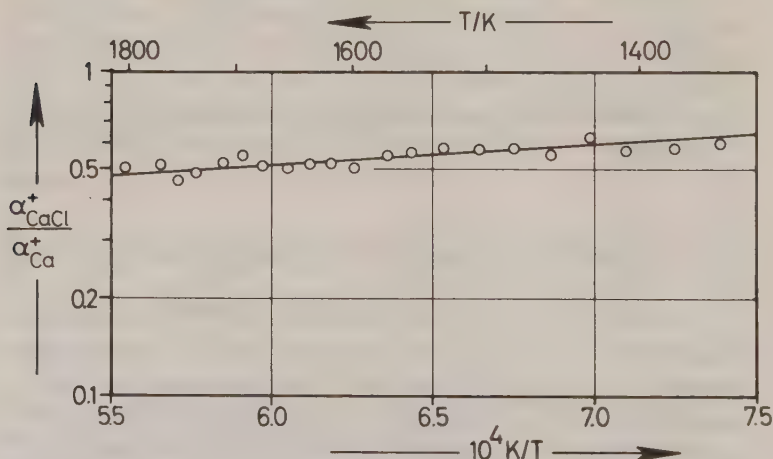


Figur A2:

Verhältnis $\alpha_{SrCl}^+/\alpha_{Sr}^+$ der Ionisierungsgrade von SrCl und Sr an W als Funktion der Temperatur T, bestimmt gemäß Gl.A24. Zusätzlich sind die nach den Angaben von Loginov und Mittsev /20/ berechneten Werte (unterbrochene Gerade) eingezeichnet.

und in Figur A4 für CaCl dargestellt. Die ausgleichenden Geraden sind mit $I_{\text{SrCl}} = (5.7 \pm 0.1)$ eV bzw. $I_{\text{CaCl}} = (6.00 \pm 0.07)$ eV korreliert. Die $\alpha_{\text{MCl}}^+/\alpha_{\text{M}}^+$ -Achsen wurden durch Extrapolation nach $1/T = 0$ kalibriert, wo $\alpha_{\text{MCl}}^+/\alpha_{\text{M}}^+ = 0.25$, d.h. $\alpha_{\text{MCl}}^+ = 0.5$ gesetzt wurde. Mit den oben bestimmten Ionisierungsenergien der Moleküle MCl konnten die Messungen der Desorptionsströme mit Hilfe der Oberflächenionisation (dargestellt in der Art von Figur 5.9 bzw. 5.13) und die mit Elektronenstoßionisation (dargestellt in der Art von Figur 5.16 bzw. 5.20) mit dieser Kalibrierung in Einklang gebracht werden.

Im Rahmen der Meßfehler sind unsere Ergebnisse bezüglich der Ionisierungsenergie I_{MCl} in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hildenbrand zu bringen - besonders wenn man berücksichtigt, daß die Methode von Hildenbrand offensichtlich zu kleine Ionisierungsenergien liefert (z.B. 5.5 eV bzw. 5.8 eV für I_{Sr} bzw. I_{Ca} gegenüber den genauen, spektroskopisch bestimmten Werten 5.69 eV bzw. 6.11 eV).



Figur A3:

Verhältnis $\alpha_{\text{CaCl}}^+/\alpha_{\text{Ca}}^+$ der Ionisierungsgrade von CaCl und Ca an W als Funktion der Temperatur.

Für die Diskrepanz zwischen unseren Ergebnissen zum Ionisierungsgrad von SrCl und den Ergebnissen von Loginov und Mittsev - in Figur A2 dargestellt durch die unterbrochene Gerade - finden wir keine stichhaltige Erklärung.

9 Literaturverzeichnis

- /1/ M. Boudart, "Interactions on Metal Surfaces" in
Topics in Applied Physics 4, 275 (1975)
- /2/ L. D. Schmidt, J. Vac. Sci. Technol. 12, 341 (1975)
- /3/ J. J. McCarroll, Surface Sci. 53, 297 (1975)
- /4/ T. E. Gallon, Surface Sci. 17, 486 (1969)
- /5/ M. Klasson, J. Hedman, A. Berndsson, R. Nilsson,
C. Nordling, Physica Scripta 5, 93 (1972)
- /6/ M. P. Seah, Surface Sci. 32, 703 (1972)
- /7/ E. Bauer, Z. Metallkunde 63, 437 (1972)
- /8/ F. J. Szalkowski, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys.
56, 12 (1972)
- /9/ K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann,
J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974)
- /10/ H. P. Bonzel, G. Pirug, Surface Sci. 62, 45 (1977)
- /11/ J. E. Demuth, D. E. Eastman, Phys. Rev. Letters 32,
1123 (1974)
- /12/ H. Ibach, M. Hopster, B. Sexton, Appl. Surface Sci. 1,
1 (1977)
- /13/ J. T. Yates, D. A. King, Surface Sci. 30, 601 (1972)
- /14/ J. Pritchard, Surface Sci. 12, 426 (1968)
- /15/ D. Menzel, "Desorption Phenomena" in
Topics in Applied Physics 4, 101 (1975)
- /16/ L. A. Petermann, Progr. Surface Sci. 3, 2 (1972)
- /17/ W. L. Winterbottom, Surface Sci. 36, 205 (1973)
- /18/ P. A. Redhead, Vacuum 12, 203 (1962)
- /19/
- /20/ M. V. Loginov, M. A. Mittsev, Sov. Phys.-Techn. Phys.
16, 557 (1971)
- /21/ M. Mittsev, Sov. Phys.-Techn. Phys. 10, 1621 (1966)
- /22/ N. I. Ionov, M. A. Mittsev, Sov. Phys.-Techn. Phys.
10, 1436 (1966)
- /23/ É. Ya. Zandberg, A. Ya. Tontegode, Sov. Phys.-
Techn. Phys. 10, 858 (1965)

- /24/ N. D. Potekhina, Sov. Phys.-Techn. Phys. 15, 479 (1970)
- /25/ H. Heyne, F. C. Tomkins, Proc. Royal Soc. (London)
A292, 460 (1966)
- /26/ K. Kawasaki, T. Sugita, S. Ebisawa, J. Chem. Phys.
44, 2313 (1966)
- /27/ H. P. Bonzel, R. Ku, Surface Sci. 33, 91 (1972)
- /28/ H. Eyring, J. Chem. Phys. 3, 107 (1935)
- /29/ K. J. Laidler, J. Phys. Chem. 53, 712 (1949)
- /30/ S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, The Theory
of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941
- /31/ D. O. Hayward, B. M. W. Trapnell, Chemisorption,
Butterworths, London 1964
- /32/ J. M. Thomas, W. J. Thomas, Heterogeneous Cata-
lysis, London 1967
- /33/ I. Frenkel, Z. Physik 26, 117 (1924)
- /34/ R. Müller, Dissertation, Marburg 1971
- /35/ W. Körner, Proc. 2nd Intern. Conf. Sol. Surf,
- /36/ Bunker, J. Chem. Phys. 32, 1001 (1960)
- /37/ N. J. Taylor, Rev. Sci. Instr. 40, 792 (1969)
- /38/ J. A. Becker, E. J. Becker, R. G. Brandes,
J. Appl. Phys. 32, 411 (1961)
- /39/ W. Körner, Dissertation, Marburg 1973
- /40/ R. W. Joyner, J. Rickman, M. W. Roberts,
Surface Sci. 39, 445 (1973)
- /41/ W. Körner, Z. Metallkunde 64, 509 (1973)
- /42/ E. H. S. Burhop, The Auger Effect and other
Radationless Transitions, Cambridge 1952
- /43/ C. C. Chang, Surface Sci. 25, 53 (1971)
- /44/ E. Bauer, Surface Sci. 58, 517 (1976)
- /45/ Avery, Surface Sci. 43, 101 (1974)
- /46/ R. N. Yasko, R. D. Whitmoyer, J. Vacuum Sci.
Technol. 8, 733 (1971)
- /47/ H.-W. Waßmuth, Ann. Phys. 26, 326 (1971)
- /48/ B. Carriere, J. P. Deville, G. Maire, P. Légaré,
Surface Sci. 58, 618 (1976)

- /49/ L. Fiermans, J. Vennik, Surface Sci. 24, 541 (1971)
- /50/ W. Körner, phys. stat. sol. (a) 22, 523 (1974)
- /51/ B. Krahle-Urban, E. A. Niekisch, H. Wagner,
Surface Sci. 64, 52 (1977)
- /52/ W. B. Nottingham, in Handbuch der Physik 21,
Berlin 1956
- /53/ I. Langmuir, K. H. Kingdon, Science 57, 58 (1923)
- /54/ M. Kaminsky, Atomic and Ionic Impact Phenomena,
Springer, Berlin-New York 1965
- /55/ W. Weiershausen, Ann. Phys. 15, 30 (1965)
- /56/ W. Körner, Le Vide 28, 75 (1973)
- /57/ F. L. Reynolds, J. Chem. Phys. 39, 1107 (1963)
- /58/ J. P. Jones, Proc. Royal Soc. London A 284,
469 (1965)
- /59/ R. Müller, H.-W. Waßmuth, Surface Sci. 40,
15 (1973)
- /60/ É. Ya. Zandberg, N. D. Potekhina, A. Ya. Tontegode,
Sov. Phys. - Techn. Phys. 17, 1989 (1973)
- /61/ I. Langmuir, K. H. Kingdon, Proc. Royal Soc. A 107,
61, (1925)
- /62/ M. L. Shaw, Rev. Sci. Instr. 37, 113 (1966)
- /63/ D. L. Fehrs, R. E. Stickney, Surface Sci. 17,
298 (1969)
- /64/ C. W. Jowett, B. J. Hopkins, Surface Sci. 22,
392 (1970)
- /65/ Handbook of Chemistry and Physics, 55th edition,
CRC Press, Cleveland 1974
- /66/ K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, J. Quant.
Spectrosc. Radiat. Transfer. 2, 369 (1962)
- /67/ R. S. Berry, C. W. Reimann, J. Chem. Phys. 38,
1540, (1963)
- /68/ C. Moore, Atomic Energy Levels
- /69/ V. G. Rybakova, L.V. Gurvich, High Temo. 3,
604 (1965)
- /70/ D. L. Hildenbrand, J. Chem. Phys. 52, 5751 (1970)

- /71/ D. L. Hildenbrand, J. Chem. Phys. 48, 3657 (1968)
- /72/ H.-W. Waßmuth, R. Müller, Surface Sci. 46,
441, (1974)
- /73/ A. Ya. Tontegode, É. Zandberg, Sov. Phys.-
Techn. Phys. 10, 858 (1965)
- /74/ R. Müller, H.-W. Waßmuth, Surface Sci. 34,
249 (1973)
- /75/ Ya. P. Zingerman, V. A. Ishchuk, V. A. Morozovskii,
Sov. Phys.-Sol. State 3, 760 (1961)
- /76/ G. E. Moore, H. W. Allison, J. Chem. Phys. 23,
1609 (1955)
- /77/ T. E. Madey, A. A. Petrauskas, E. A. Coomes,
J. Chem. Phys. 42, 479 (1965)
- /78/ L. Schmidt, J. Chem. Phys. 46, 3830 (1967)
- /79/ V. M. Gavriljuk, V. K. Medvedev, Sov. Phys.-
Sol. State 4, 1737 (1963)
- /80/ U. V. Azizov, G. N. Shuppe, Sov. Phys.-Sol. State 7,
1591 (1966)
- /81/ I. N. Godnev, Berechnung thermodynamischer Funk-
tionen aus Moleküldaten, VEB Deutscher
Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963
- /82/ H.-W. Waßmuth, Dissertation, Marburg 1969
- /83/ G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules,
London 1950
- /84/ J. D. Levine, E. P. Gyftopoulos, Surface Sci. 1,
171 (1964)
- /85/ J. P. Jones, Proc. Royal Soc. A 284, 469 (1965)
- /86/ J. P. Jones, A. D. Martin, Surface Sci. 41,
559 (1974)
- /87/ E. W. Mueller, Proc. Intern. School Phys. Enrico
Fermi LVIII, 3 (1974)
- /88/ B. Biedermann, H.-D. Schmick, H.-W. Waßmuth,
Verhandl. DPG, II/1978, 586
- /89/ R. M. Logan, J. C. Keck, J. Chem. Phys. 49,
860 (1968)
- /90/ F. O. Goodman, Progr. Surface Sci. 5, 261 (1974)
- /91/ A. Hurkmans, E. G. Overbosch, J. Los,
Surface Sci. 35, 415 (1973)

Herrn Prof. Dr. H.-W. Waßmuth danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse während ihrer Durchführung.

Herrn Dr. R. Müller danke ich für klärende Diskussionen und Hilfe bei einem Teil der Messungen.

Die zur Durchführung dieser Arbeit erforderlichen Mittel wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle ebenfalls gedankt sei.

Lebenslauf

Am 9. September 1944 wurde ich, Bernd Biedermann, als Sohn des Textilingenieurs Anton Biedermann und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Rau, in Haslau (Kreis Asch) geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich die Volksschulen in Altmorschen (Kreis Melsungen) und Waldkappel (Kreis Eschwege). Durch Wechsel des Wohnsitzes meiner Eltern bedingt, besuchte ich nacheinander das Kreisrealgymnasium Melsungen, die Albert-Schweitzer-Schule in Kassel und die Freiherr-vom-Stein-Schule in Fulda, wo ich am 25. Februar 1964 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1964 nahm ich an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn das Physikstudium auf. Nach bestandener Diplom-Vorprüfung 1967 und Fächerprüfung 1969 begann ich im Sommer 1969 mit der Anfertigung meiner Diplom-Arbeit im Physikalischen Institut der Philipps-Universität Marburg über Kernresonanzfluoreszenz am Kupferisotop ^{65}Cu , welche ich 1972 beendete.

Seither bin ich Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Angewandte Festkörperphysik des Fachbereichs Physik. Im Rahmen des Projekts "Reaktionen in Adphasen" entstand die vorliegende Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Blume, Bock, Doebner, Gradmann, Grawert, Großmann, Kraus, Ludwig, Madelung, Schröter, Stuke, Suchy, Walcher, Waßmuth und Wolter in Physik,
Dimroth, Mahr und Pfeil in Chemie und
Avakumovic, Huckemann, Körner, Miesner, Peyerimhoff, Richert, A. Schmidt und Wirsing in Mathematik.

